

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

**EFEITO DE AGENTES DE COMPATIBILIZAÇÃO
EM BLENDS DE PS/EPDM**

ILLEN CANANI LIBIO

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-PPGQ

ILLEN CANANI LIBIO

**EFEITO DE AGENTES DE COMPATIBILIZAÇÃO
EM BLENDS DE PS/EPDM**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

Prof. Dr^a Sônia Marli Bohrz Nachtigall
Orientadora

Porto Alegre, março/2011

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações que serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 04/2009 e 03/2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Professora Doutora Sônia Marli Bohrz Nachtigall. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Comissão Examinadora:

Dr. Marcus Fernando Dal Pizzol
INNOVA S. A

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Marly Maldaner Jacobi
Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Ilgen Canani Libio

*À minha mãe Vera e minha irmã Thais (in memoriam),
com muito amor e carinho.*

AGRADECIMENTOS

- A Deus, inicialmente, pela possibilidade de realização deste trabalho;
- À minha mãe Vera pela compreensão com que aceitou se privar de minha companhia e atenção por tantas horas e pelo entusiasmo com que me incentivou a perseverar e concluir esta dissertação;
- À prof^a Dr^a Sônia Nachtigall pela orientação nestes dois anos de meu mestrado e, em especial, pela sua dedicação na redação e organização do texto em seu período de férias a qual foi essencial para tornar possível a elaboração deste projeto;
- À Innova S. A pelo fornecimento dos materiais e apoio às análises necessárias à realização deste trabalho, e, principalmente, ao Vinícius Grassi, pela amizade e incentivo, além das valiosas sugestões fornecidas na fase inicial do projeto;
- Ao Dr. Júlio Vaghetti, pela contribuição prestada quanto à realização das análises de DSC;
- Ao PPGEM, e em especial ao IC Leonardo Bento, pela disponibilização do moinho de facas na fase inicial deste trabalho;
- Aos colegas Rodrigo, Franciela, Larissa e Simone pelo acompanhamento e aprendizado referente às atividades desempenhadas no laboratório;
- Ao colega Renan Demori, acima de tudo, pelo companheirismo, carinho, pela paciência além das críticas e elogios;
- E, por fim, a todos os professores pelo aprendizado dado nas salas de aula nestes últimos dois anos.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

- 43rd International Symposium on Macromolecules - International Union of Pure and Applied Chemistry, World Polymer Congress (Macro 2010), realizado em Glasgow – Escócia/2010. Título do trabalho: Effect of block copolymers as compatibilizers in PS/EPDM blends.
- XII International Macromolecular Colloquium, realizado em Gramado – RS – Brasil/2010. Título do trabalho: Polystyrene toughening with EPDM – effect of compatibilizers.

Sumário

Trabalhos Apresentados em Congressos.....	vi
Sumário.....	vii
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Equações.....	xiii
Lista de Símbolos e Termos Técnicos.....	xiv
Resumo.....	xvi
Abstract.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. POLIESTIRENO	5
3.2. HIPS	7
3.3. MECANISMO DA TENACIFICAÇÃO DO PS COM ELASTÔMEROS.....	10
3.3.1. <i>Tenacificação por Microfibrilamento (crazing)</i>	10
3.3.2. <i>Tenacificação por Cavitação</i>	11
3.4. BLENDA POLIMÉRICAS.....	12
3.4.1. <i>Miscibilidade e Compatibilidade em Blendas Poliméricas</i>	12
3.4.2. <i>Fatores Determinantes das Propriedades de Blendas</i>	14
3.4.2.1. Viscosidade.....	14
3.4.2.2. Composição	15
3.4.2.3. Condições de processamento.....	15
3.5. AGENTES COMPATIBILIZANTES	16
3.5.1. <i>Definição</i>	16

3.5.2.	<i>SBS e SEBS como Agentes Interfaciais</i>	17
3.6.	O EPDM	19
3.7.	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	20
3.7.1.	<i>Degradação Foto-Oxidativa do PS</i>	20
3.7.2.	<i>Degradação Foto-Oxidativa do EPDM</i>	21
3.8.	BLENDAS DE PS E EPDM.....	22
4.	PARTE EXPERIMENTAL	25
4.1.	MATERIAIS.....	25
4.2.	MÉTODOS.....	26
4.2.1.	<i>Composição das Misturas</i>	26
4.2.2.	<i>Preparação das Blendas Poliméricas</i>	26
4.2.3.	<i>Preparação dos Corpos de Prova</i>	27
4.2.4.	<i>Preparação de Filmes por Prensagem</i>	27
4.3.	ENSAIOS MECÂNICOS.....	27
4.3.1.	<i>Resistência ao Impacto</i>	27
4.3.1.1.	Descrição do método	27
4.3.1.2.	Condições experimentais dos testes de impacto	28
4.3.2.	<i>Ensaio de Tração</i>	28
4.3.2.1.	Descrição do método	28
4.3.2.2.	Condições experimentais dos testes de tração	29
4.4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
4.4.1.	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	30
4.4.2.	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	30
4.4.3.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	31
4.4.4.	<i>Testes de Envelhecimento Artificial</i>	31
4.4.4.1.	Descrição do método	31
4.4.4.2.	Condições experimentais para o teste de envelhecimento artificial.....	32
4.5.	PLANEJAMENTO FATORIAL COM A BLENDAS COMPATIBILIZADA COM SBS	32
4.6.	O TESTE T DE STUDENT	33
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1.	BLENDAS PS/EPDM.....	35

5.1.1.	<i>Processamento das Blendas PS/EPDM</i>	35
5.1.2.	<i>Propriedades Mecânicas das Blendas PS/EPDM</i>	36
5.1.2.1.	Resistência ao impacto.....	36
5.1.2.2.	Ensaio de tração.....	38
5.1.2.2.1.	Tensão máxima	39
5.1.2.2.2.	Módulo de Young.....	40
5.1.2.2.3.	Deformação na ruptura.....	41
5.2.	BLENDAS PS/SBS E PS/SEBS	42
5.2.1.	<i>Resistência ao Impacto</i>	42
5.2.2.	<i>Ensaio de Tração</i>	43
5.2.2.1.	Tensão máxima.....	44
5.2.2.2.	Módulo de Young	45
5.2.2.3.	Deformação na ruptura.....	45
5.3.	COMPATIBILIZAÇÃO DAS BLENDS PS/EPDM	47
5.3.1.	<i>Processamento das Blendas Compatibilizadas</i>	47
5.3.2.	<i>Propriedades Mecânicas das Blendas Compatibilizadas</i>	48
5.3.2.1.	Resistência ao impacto.....	48
5.3.2.2.	Ensaio de tração.....	50
5.3.2.2.1.	Tensão máxima	50
5.3.2.2.2.	Módulo de Young.....	52
5.3.2.3.	Deformação na ruptura.....	53
5.3.3.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	54
5.4.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	58
5.5.	ENVELHECIMENTO FOTOQUÍMICO	61
5.6.	UTILIZAÇÃO DE PLANEJAMENTO FATORIAL PARA AVALIAÇÃO DE BLENDS PS/EPDM COMPATIBILIZADAS COM SBS	62
5.7.	BLENDAS INJETADAS A 180°C	65
5.7.1.	<i>Blendas PS/EPDM Injetadas a 180°C</i>	66
5.7.2.	<i>Blendas PS/EPDM Compatibilizadas Injetadas a 180°C</i>	67
5.7.3.	<i>Morfologia das blendas injetadas a 180°C</i>	68
6.	CONCLUSÕES	70
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1- REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO.....	5
FIGURA 3.2- REAÇÃO DE SÍNTESE DO ESTIRENO.....	5
FIGURA 3.3- CONFIGURAÇÕES ESTEREOQUÍMICAS DO DO PS ISOTÁTICO E SINDIOTÁTICO.....	7
FIGURA 3.4- MORFOLOGIA <i>SALAMI</i> DO HIPS PRODUZIDO POR POLIMERIZAÇÃO EM MASSA OU SOLUÇÃO.....	8
FIGURA 3.5- INTERFACE PS-BORRACHA EM HIPS COM MORFOLOGIA <i>SALAMI</i> ¹⁰	9
FIGURA 3.6- MORFOLOGIA DE HIPS OBTIDO POR POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO (MORFOLOGIA <i>CORE SHELL</i>). A PARTE ESCURA DA FASE DISPERSA IDENTIFICA A BORRACHA (<i>SHELL</i>) E A PARTE CLARA O PS (<i>CORE</i>) ¹⁰	9
FIGURA 3.7- MECANISMO DE ABSORÇÃO DE IMPACTO DO HIPS ATRAVÉS DO MICROFIBRILAMENTO.....	11
FIGURA 3.8- DIFERENTES MORFOLOGIAS OBTIDAS NO PROCESSAMENTO DE MISTURAS FÍSICAS: A) FASE DISPERSA; B) FASE CO-CONTÍNUA; C) FASE DISPERSA COM INVERSÃO DE FASES.....	15
FIGURA 3.9- POSSÍVEL LOCALIZAÇÃO DE UM COPOLÍMERO A-B EM UMA INTERFACE A/B: A) COPOLÍMEROS DIBLOCO; B) CADEIAS ENXERTADAS NAS TERMINAÇÕES; C) COPOLÍMEROS TRIBLOCO; D) CADEIAS COM MÚLTIPLAS ENXERTIAS; E) COPOLÍMERO RANDÔMICO.....	16
FIGURA 3.10- FÓRMULA ESTRUTURAL DO SBS LINEAR.....	17
FIGURA 3.11- HIDROGENAÇÃO DO SBS PARA PRODUÇÃO DO SEBS.....	17
FIGURA 3.12- ESTRUTURA DO EPDM CONTENDO ENB.....	19
FIGURA 3.13- FOTODEGRADAÇÃO DE HIDROPERÓXIDOS DE PS PRODUZINDO QUEBRA DE CADEIAS.....	21
FIGURA 3.14- ESTRUTURA DO HIDROPERÓXIDO FORMADO NA POSIÇÃO ALÍLICA DA UNIDADE DE NORBORNENO DO EPDM.....	22
FIGURA 4.1 – MISTURADOR INTERNO UTILIZADO NO PREPARO DAS BLENDA.....	26
FIGURA 4.2- MÁQUINA DE ENSAIOS UNIVERSAL EMIC UTILIZADA NOS TESTES DE TRAÇÃO.....	30
FIGURA 4.3- EQUIPAMENTO XENOTESTE.....	31
FIGURA 5.1- CURVAS DE TORQUE <i>VERSUS</i> TEMPO (MIN) DAS MISTURAS PS/EPDM.....	36
FIGURA 5.2- CURVAS TENSÃO <i>VERSUS</i> DEFORMAÇÃO DO PS E DA MISTURA PS/EPDM (80/20).....	38
FIGURA 5.3- TENSÃO MÁXIMA DAS BLENDA PS/EPDM.....	39
FIGURA 5.4- MÓDULO DE YOUNG EM FUNÇÃO DO TEOR DE EPDM NAS BLENDA PS/EPDM.....	40
FIGURA 5.5- RESISTÊNCIA AO IMPACTO DAS BLENDA PS/SBS E PS/SEBS.....	43
FIGURA 5.6- CURVAS DE TENSÃO <i>VERSUS</i> DEFORMAÇÃO DAS BLENDA PS/SBS E PS/SEBS (90/10).....	44
FIGURA 5.7- TENSÃO MÁXIMA DAS BLENDA PS/SBS E PS/SEBS.....	45
FIGURA 5.8- CURVAS DE TORQUE <i>VERSUS</i> TEMPO DAS BLENDA COMPATIBILIZADAS (EPDM: 20%).....	48

FIGURA 5.9 – EFEITO DO SBS E DO SEBS NA RESISTÊNCIA AO IMPACTO (EPDM: 20%)	49
FIGURA 5.10 – TENSÃO MÁXIMA DAS BLENDS COMPATIBILIZADAS (EPDM: 20%)	51
FIGURA 5.11 - MICROGRAFIAS DE MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA PÓS-IMPACTO DAS BLENDS:	55
FIGURA 5.12 - MICROGRAFIAS DE MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA PÓS-IMPACTO DAS BLENDS: (A) PS/EPDM/SBS (70/20/5); (B) PS/EPDM/SBS (70/20/10); (C) PS/EPDM/SEBS (75/20/5); (D) PS/EPDM/SEBS (70/20/10) E (E) PS/EPDM (80/20). (BARRA DE ESCALA: 10MM).....	56
FIGURA 5.13 - MICROGRAFIAS DE MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA PÓS-IMPACTO DAS BLENDS COM A FASE EPDM EXTRAÍDA: (A) PS/EPDM (80/20); (B) PS/EPDM/SBS (70/20/10); (C) PS/EPDM/SEBS (70/20/10). BARRA DE ESCALA: 5MM.....	58
FIGURA 5.14 - TERMOGRAMAS DE AQUECIMENTO: PS PROCESSADO, EPDM, BLENDS PS/EPDM (80/20), PS/EPDM/SBS (70/20/10) E PS/EPDM/SEBS (70/20/10)	59
FIGURA 5.15 - VARIAÇÃO DO ÍNDICE DE AMARELAMENTO DO HIPS E DAS BLENDS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO	61
FIGURA 5.16 - EFEITOS PRINCIPAIS E INTERAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM DAS VARIÁVEIS CONCENTRAÇÃO DE EPDM E DE SBS SOBRE A RESISTÊNCIA AO IMPACTO E A TENSÃO MÁXIMA.....	63
FIGURA 5.17 - EFEITOS PRINCIPAIS E INTERAÇÃO DE SEGUNDA ORDEM DAS VARIÁVEIS CONCENTRAÇÃO DE EPDM E SBS SOBRE O MÓDULO DE YOUNG E A DEFORMAÇÃO NA RUPTURA.....	65
FIGURA 5.18 - MICROGRAFIAS DE MEV DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA PÓS-IMPACTO DAS BLENDS:	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1- CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS DE PARTIDA.....	25
TABELA 4.2- VARIÁVEIS E NÍVEIS EMPREGADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL	33
TABELA 5.1- COMPOSIÇÃO E RESISTÊNCIA AO IMPACTO DAS BLENDS PS/EPDM E HIPS	37
TABELA 5.2- RESULTADOS DE TESTE T PARA AS BLENDS BINÁRIAS PS/EPDM	37
TABELA 5.3- EFEITO DO TEOR DE EPDM NA DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DAS BLENDS PS E EPDM E HIPS.....	41
TABELA 5.4- MÓDULO DE YOUNG DAS BLENDS PS/SBS E PS/SEBS	46
TABELA 5.5- DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DAS BLENDS PS/SBS E PS/SEBS.....	46
TABELA 5.6- MÓDULO DE YOUNG DAS BLENDS PS/EPDM COMPATIBILIZADAS (EPDM: 20%)	53
TABELA 5.7- DEFORMAÇÃO NA RUPTURA DAS BLENDS PS/EPDM COMPATIBILIZADAS (EPDM: 20%)	53
TABELA 5.8- TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTREA DOS POLÍMEROS PUROS E DAS SUAS BLENDS	60
TABELA 5.9- DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS E PROPRIEDADES DOS PRODUTOS OBTIDOS	63
TABELA 5.10- PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS BLENDS BINÁRIAS INJETADAS A 180°C.....	66
TABELA 5.11- EFEITO DO SBS NAS PROPRIEDADES DAS BLENDS PS/EPDM/SBS INJETADAS A 180°C MANTENDO O TEOR DE EPDM EM 10%	67
TABELA 5.12- PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS BLENDS PS/EPDM/SBS COM TEOR TOTAL DE ELASTÔMERO CONSTANTE, INJETADAS A 180°C.....	68

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação da U_{total}	11
Equação 2: Equação da energia livre de mistura.....	12
Equação 3: Equação da derivada segunda da energia livre de mistura em relação à fração volumétrica do componente i à temperatura e pressão constantes.....	13
Equação 4: Equação do Módulo de Young.....	29
Equação 5: Equação do valor de t	34
Equação 6: Equação da estimativa de variância combinada.....	34

LISTA DE SÍMBOLOS E TERMOS TÉCNICOS

- **ASTM** – American Society for Testing and Materials
- **DCPD** – Diciclopentadieno
- **DSC** – Calorimetria Exploratória Diferencial
- **DVB** – Divinilbenzeno
- **ENB** – 2-etilideno-5-norboneno
- **EPDM** – Terpolímero de etileno/propileno/dieno
- **EPR** – Copolímero etileno/propileno
- **EPS** – Poliestireno Expansível
- **GPC** – Cromatografia de Permeação em Gel
- **GPPS** – Poliestireno de Propósito Geral
- **1,4- HD** - 1,4- hexadieno
- **HIPS** – High Impact Polystyrene
- **IUPAC** – International Union of Pure and Applied Chemistry
- **ISO** – International Organization for Standardization
- **MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- **MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- **P** - Pressão
- **PB** – Polibutadieno
- **PP** - Polipropileno
- **PS** – Poliestireno
- **PSAI** – Poliestireno de alto impacto
- **SBR** – Copolímero tribloco estireno/butadieno
- **SBS** – Copolímero tribloco estireno/butadieno/estireno
- **SEBS** – Copolímero tribloco estireno/etileno-co-butileno/estireno
- **SEP** – Copolímero tribloco estireno/etileno/propileno

- s_p^2 - Variância amostral combinada
- s_x^2 e s_y^2 - Estimativa das variâncias das amostras x e y
- **T** – Temperatura
- **T_g** – Temperatura de transição vítrea
- **UV** - Radiação ultravioleta
- **YI** – Yellow Index
- ΔG_m – Energia livre de mistura
- ΔH_m - Entalpia de mistura
- ΔS_m – Entropia de mistura
- α – Probabilidade de erro
- **D** – Dispersão
- ϕ_i - Fração volumétrica do componente i
- λ – Comprimento de onda
- μ_x e μ_y – Médias das populações x e y
- σ_x^2 e σ_y^2 – Variâncias populacionais x e y

RESUMO

Nesta dissertação foi realizado um estudo sobre a tenacificação de blendas de PS com EPDM visando melhores propriedades foto-oxidativas e um bom balanço de propriedades de impacto e de tração, em comparação ao HIPS comercial. Foram utilizados copolímeros tribloco lineares SEBS ou SBS como agentes compatibilizantes, visando melhores propriedades. Também foram preparadas blendas PS/SBS e PS/SEBS, de modo a investigar a ação desses copolímeros independentemente da presença do EPDM. As blendas foram preparadas em reômetro de torque Haake e injetadas a 180 e 230°C. Os resultados mostraram que o SBS e o SEBS individualmente não apresentam ação tenacificadora significativa na matriz de PS. As análises de DSC mostraram duas transições distintas para a blenda PS/EPDM, deslocadas em relação aos componentes individuais nas blendas PS/EPDM/SBS e PS/EPDM/SEBS, mostrando a ação compatibilizante dos copolímeros de estireno. O aumento da compatibilidade também produziu grande melhoria nas propriedades de impacto, sendo que a blenda PS/EPDM/SBS 70/20/10 teve um aumento de cerca de 600% na resistência ao impacto, comparada à blenda não compatibilizada. As análises de MEV indicaram uma morfologia bifásica com domínios de tamanhos menores nas blendas compatibilizadas, além de maior adesão entre as fases. As blendas tenacificadas com EPDM mostraram menores propriedades mecânicas nos testes de tração, porém foi evidenciada maior resistência à degradação fotoquímica em relação ao HIPS. A análise estatística das blendas PS/EPDM/SBS realizada através de um planejamento fatorial mostrou que a concentração de SBS é a principal variável a interferir na resistência ao impacto e resistência à tração dos materiais, e o EPDM é a principal variável a interferir no seu módulo elástico. A diminuição da temperatura de injeção de 230°C para 180°C não produziu ganhos significativos nas propriedades de impacto.

ABSTRACT

This dissertation describes a study about the toughening of polystyrene with EPDM to obtain higher photooxidative properties and a good balance of impact and tensile properties in comparison to commercial HIPS. Linear triblock copolymers SEBS or SBS were used as compatibilizers to obtain better properties. PS/SBS and PS/SEBS blends were also prepared to investigate the effect of these copolymers apart from the addition of EPDM. The blends were prepared using a Haake Torque Rheometer and injected at 180 and 230°C. The results showed that SBS and SEBS by themselves do not improve the impact properties of the PS matrix. DSC analysis showed two distinct transitions for the PS/EPDM blend, and these were displaced in relation to the individual components for the PS/EPDM/SBS and PS/EPDM/SEBS blends, indicating the compatibilizing effect of these styrene copolymers. The compatibilization produced also a significant increase in the impact properties. The blend PS/EPDM/SBS 70/20/10 increased the impact strength around 600% in comparison to the non-compatibilized blend. The SEM analysis indicated a bifasic morphology, with lower domain sizes in the compatibilized blends, and greater adhesion between the phases. The blends toughened with EPDM showed lower mechanical properties in tensile tests, however higher photochemical resistance was observed in comparison to commercial HIPS. The statistical analysis of the blends PS/EPDM/SBS, made through an experimental design, indicated that the SBS concentration was the main factor to define the impact and tensile resistance of the materials while the EPDM concentration was the main factor to define its elastic modulus. The decrease of the injection temperature from 230°C to 180°C did not produce significant gains in the impact properties.

“Para um verdadeiro pesquisador, não é necessário a vontade de acreditar, mas sim, o desejo de descobrir, que é justamente o oposto. Sua imaginação é mais importante que o conhecimento, o faz voraz de tal forma que, uma iniciação científica não só termina com seus dados, mas também se inicia com eles. Enfim, pode-se afirmar que o eterno mistério do mundo é a sua compreensibilidade .”

Ilgen Canani Libio

1. INTRODUÇÃO

Polímeros são materiais de grande utilização nos diversos setores da economia mundial. O uso contínuo desses materiais e a procura por melhorias em suas propriedades induzem ao desenvolvimento de pesquisas tanto a nível acadêmico quanto tecnológico.

A utilização dos materiais poliméricos no cotidiano, em substituição aos materiais clássicos (madeira, vidro, cerâmica e metais) vem crescendo nas últimas décadas. Com a evolução da produção comercial dos polímeros termoplásticos, a possibilidade de *reengenharia*^{1,2} desses materiais em função da aplicação a que se destinam tornou-se, então, uma idéia atraente.

A modificação de polímeros através de processos no estado fundido nos quais são utilizadas as técnicas de processamento usuais desses materiais (extrusão, injeção, mistura mecânica) é uma das alternativas mais utilizadas³. A mudança no cenário técnico-científico decorrente da importância desses novos materiais poliméricos promoveu um vínculo entre a química e a engenharia de materiais.

Uma abordagem simples e econômica de modificação das propriedades dos polímeros baseia-se na mistura física de dois ou mais componentes, realizada por meios mecânicos, formando o que conhecemos por blendas poliméricas. As blendas poliméricas se constituem em uma classe muito útil de materiais, onde dois ou mais homopolímeros e/ou copolímeros se combinam sem que haja um elevado grau de reação química entre eles⁴. A preparação de blendas poliméricas tem por objetivo principal melhorar determinadas propriedades dos componentes isolados, tais como resistência mecânica, estabilidade dimensional, processabilidade, entre outras. O bom desempenho desses materiais depende de uma série de características significativas: as propriedades químicas, as propriedades físicas e as propriedades físico-químicas.

Outra possibilidade existente é a modificação de polímeros por meio de reações

químicas. A copolimerização foi a primeira técnica utilizada na modificação das propriedades desses materiais, consistindo o processo, basicamente, no emprego de um ou mais monômeros diferentes numa reação de polimerização^{5,6}.

O poliestireno (PS) é um dos polímeros mais utilizados na indústria de transformação de plásticos devido às suas características de facilidade de processamento e baixo custo. Entretanto, o PS possui propriedades mecânicas de resistência e ductibilidade limitadas. Para contornar esse problema, a principal técnica utilizada pelas indústrias de polímeros tem sido sua tenacificação com elastômeros^{6,7}. Essa tenacificação pode ser feita através da preparação de blendas com elastômeros ou por reações de copolimerização do estireno.

A maioria das blendas PS/elastômero é imiscível, ou seja, existe segregação entre suas fases. A incompatibilidade entre os pares poliméricos é responsável pelas baixas propriedades mecânicas da maioria dessas blendas, devido à fraca interação interfacial entre as fases. Um dos grandes objetos de estudo nessa área é a busca por compatibilidade nesses sistemas inicialmente incompatíveis, aumentando as possibilidades de mistura dos componentes termoplástico/borracha em diversos graus e morfologias. Para tanto, agentes compatibilizantes, tais como copolímeros em bloco de estireno, podem ser adicionados às misturas poliméricas, com a finalidade de promover a adesão interfacial necessária para a obtenção de materiais com propriedades mecânicas desejáveis⁸. Esses agentes de compatibilização são copolímeros que possuem estrutura química semelhante aos componentes da blenda; sua arquitetura molecular pode consistir de blocos estirênicos terminais rígidos e um bloco central elastomérico flexível (polibutadieno, por exemplo). Entre eles podemos citar o copolímero de estireno/butadieno/estireno (SBS), que possui a capacidade de proporcionar aumento na miscibilidade, ou seja, promover uma melhor dispersão entre as fases de blendas poliméricas imiscíveis reduzindo sua tensão interfacial de modo a melhorar as propriedades de resistência ao impacto, resistência à tração, alongamento na ruptura, entre outras⁹.

Composições envolvendo o PS, que é um termoplástico frágil, com elastômeros do

tipo polibutadieno ou copolímeros de estireno/butadieno (SBR), são conhecidas como HIPS (PS de alto impacto)¹⁰. Comercialmente, esses materiais têm sido produzidos principalmente através da polimerização do estireno na presença do elastômero, permitindo a formação *in situ* de estruturas enxertadas de PS e borracha, as quais atuam como compatibilizantes dos sistemas. Os produtos obtidos apresentam excelentes propriedades de impacto, encontrando ampla aplicação. Porém, ao lado de suas boas propriedades, o HIPS apresenta a desvantagem de se tornar amarelado quando exposto a intempéries, perdendo suas propriedades mecânicas. Uma das alternativas para solucionar esse problema poderia ser a substituição dos componentes elastoméricos usuais por outros que contenham em sua estrutura química um menor teor de insaturações. O EPDM é um exemplo desses elastômeros, obtido comercialmente com diferentes teores de insaturação, controlados durante a síntese. Ele apresenta maior resistência ao oxigênio, ao ozônio e à radiação ultravioleta, em comparação aos elastômeros usados atualmente, polibutadieno (PB) ou SBR¹¹. No entanto, sistemas compostos unicamente por PS e EPDM, devido à sua imiscibilidade, tornam necessária a presença de um compatibilizante, para garantir propriedades de resistência ao impacto e à tração adequadas¹².

Embora as técnicas mais usuais de obtenção do HIPS estejam baseadas na polimerização do estireno na presença de borracha dissolvida, a alternativa de preparação de PS de alto impacto através da mistura mecânica dos homopolímeros revela-se como uma possibilidade de tecnologia muito mais simples. Blendas poliméricas podem ser preparadas por extrusão ou injeção, utilizando equipamentos de processamento disponíveis em larga escala, sem grandes dificuldades operacionais e de controle de processo. Além disso, através da preparação de blendas, polímeros pós-consumo tornam-se matérias primas viáveis. Assim, neste trabalho é proposta a preparação de blendas de PS e EPDM através de um processo no estado fundido, utilizando-se diferentes copolímeros em bloco como agentes de compatibilização, visando a obtenção de materiais com boas propriedades de impacto e resistência fotoquímica superior ao HIPS comercial.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é a preparação de blendas de PS com EPDM visando a obtenção de materiais com resistência fotoquímica superior ao HIPS com o melhor balanço de propriedades de impacto e resistência mecânica. Serão utilizados copolímeros em bloco SEBS e/ou SBS comerciais como agentes de compatibilização para essas blendas, tendo em vista a melhoria das propriedades dos materiais.

Para que se atinjam esses objetivos, alguns objetivos específicos foram definidos:

- ✓ Avaliação do teor de EPDM mais adequado para a melhoria das propriedades mecânicas;
- ✓ Estudo do efeito do uso de diferentes agentes de compatibilização nas propriedades mecânicas, térmicas e de resistência ao envelhecimento das blendas de PS com EPDM;
- ✓ Caracterização morfológica, através de análise por microscopia eletrônica de varredura e correlação da morfologia das blendas com as respostas mecânicas;
- ✓ Estudo estatístico dos efeitos de diferentes variáveis sobre as propriedades utilizando a análise fatorial simples;

Avaliação do efeito da diferentes temperaturas de injeção sobre as propriedades dos materiais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. POLIESTIRENO

O poliestireno (PS) é um homopolímero formado por unidades repetitivas do monômero estireno (C_8H_8) (Figura 3.1). O estireno é normalmente sintetizado por meio da desidrogenação catalítica do etilbenzeno (Figura 3.2).

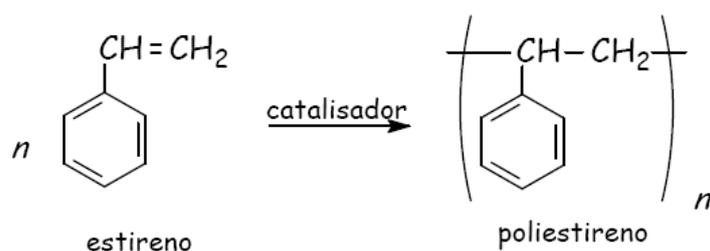


Figura 3.1- Reação de polimerização do estireno

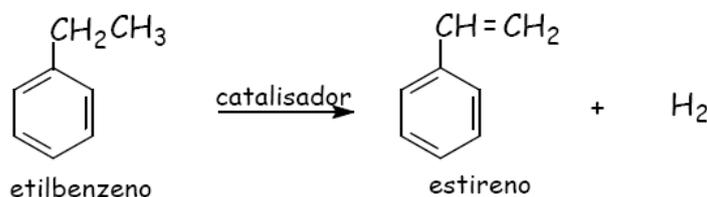


Figura 3.2- Reação de síntese do estireno

Segundo as regras da IUPAC, o PS possui a denominação de poli(1-feniletileno)¹³. À temperatura ambiente ele é um homopolímero vítreo e amorfo, apresentando baixa absorção de energia sob impacto devido à ausência de mobilidade local de segmentos de cadeia. Sua Tg é relativamente alta e fica entre 90°C e 100°C. Dentre as principais características do PS, podemos citar: alto módulo de elasticidade, transparência e facilidade de coloração. Possui boa processabilidade e fácil moldabilidade sob a ação do calor, podendo ser reciclado¹⁴. Consiste basicamente de quatro tipos¹⁵:

a) PS cristal ou standard (GPPS, PS de propósito geral): Termoplástico rígido, amorfo, com alta massa molar ($M_w = 2-3 \times 10^5$ g/mol), alto brilho e transparência e excelente

estabilidade térmica durante o processamento. Entre as principais aplicações do GPPS, podemos estão as chapas para box de banheiro, artigos escolares, caixas para CD e copos descartáveis.

b) PS expansível (EPS): É obtido por polimerização em suspensão. Para que possua características de expansividade deve-se introduzir um agente de expansão à matriz polimérica. O processo de transformação do EPS pode ser realizado de duas formas: expansão em moldes ou extrusão direta.

- Expansão em moldes: o agente de expansão, geralmente o pentano, é incorporado ao PS durante o seu processo de síntese vaporizando-se no interior da massa altamente viscosa do polímero formando uma espuma rígida (em estrutura celular) após o resfriamento. As principais aplicações são em materiais nos quais se desejam características isolantes, tais como Isopor® (marca registrada pela BASF no Brasil).

- Extrusão direta: Origina o PS levemente expandido. O agente de expansão é misturado ao polímero em uma extrusora sob pressão. Os mais utilizados são hidrocarbonetos alifáticos e dióxido de carbono. O agente vaporiza-se com a redução da pressão após saída da extrusora, da massa polimérica fundida, formando uma estrutura celular na matriz polimérica. As principais aplicações desse material encontra-se na indústria alimentícia (embalagens termoformadas para acondicionamento de carnes, ovos).

c) PS de alto impacto (HIPS ou PSAI): PS modificado com elastômeros de polibutadieno através do processo de polimerização radicalar do estireno onde a borracha é solubilizada neste monômero em um percentual de 5 a 15% de polibutadieno. É um dos materiais plásticos mais utilizados pela indústria de todos os segmentos, tais como: eletrodomésticos (caixas para batedeiras, gabinetes para geladeira), indústria calçadista (saltos de sapatos), instrumentos odontológicos entre outros.

O estudo da polimerização de estireno se iniciou quando Eduard Simon, em 1839, divulgou seus experimentos em que o estireno foi transformado em um material que ele denominou de *estiol*. Hermann Staudinger, um químico alemão, contribuiu significativamente para a pesquisa fundamental sobre mecanismos de reações de moléculas orgânicas e a polimerização de estireno. Atribui-se a ele o nome de poliestireno aos produtos dessas reações em cadeia.

A produção comercial do PS foi iniciada somente em 1930 sendo a BASF / I.G Farben (Alemanha) pioneira nesse setor de produção de termoplásticos. Nos Estados Unidos,

o PS foi produzido pela primeira vez em 1938 pela Dow Chemical Company. Em 1949 foi inaugurada a primeira fábrica de PS no Brasil: Bakol S.A, em São Paulo¹⁶.

A polimerização industrial do estireno para obtenção do PS pode ser realizada pelas técnicas de polimerização em massa ou suspensão (mecanismo via iniciação radicalar, fazendo uso de iniciadores multifuncionais). O processo em massa é o mais utilizado industrialmente pelo fato de fornecer altas vazões do produto, além de alto grau de pureza e baixa carga de efluentes. Já o processo em suspensão, embora mais antigo, é usado atualmente para a produção do EPS.

O PS obtido por polimerização radicalar é um polímero atático (não apresenta uma configuração estereoquímica definida) e, por isso, amorfo. Materiais com maior cristalinidade, isto é, poliestirenos sindiotáticos e/ou isotáticos são obtidos via polimerização por coordenação, fazendo uso de catálise Ziegler-Natta. As configurações estereoquímicas desses PS estão representadas na Figura 3.3^{13, 16}.

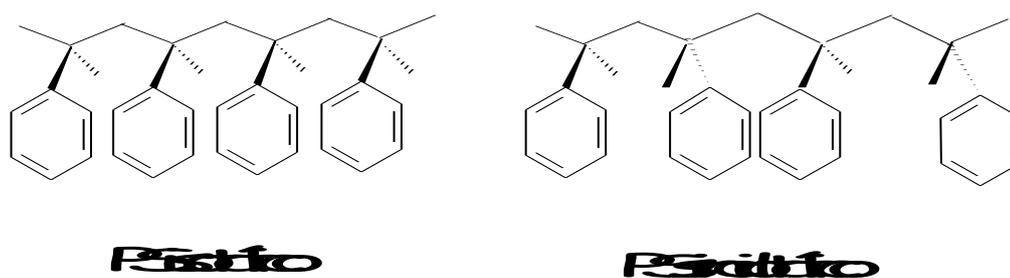


Figura 3.3- Configurações estereoquímicas do do PS isotático e sindiotático

3.2.HIPS

O HIPS ou PSAI consiste de uma mistura polimérica composta por dois componentes, com fases vítrea e elastomérica distintas e parcialmente compatíveis, sendo as mesmas usualmente obtidas a partir da combinação do PS (fase contínua ou vítrea) com o PB (fase dispersa ou elastomérica), o qual é encontrado na forma de domínios dispersos na matriz de PS. O teor de elastômero no HIPS comercial varia de 5 a 15%¹⁷⁻²⁰. A Figura 3.4 mostra a distribuição das partículas de borracha na matriz de PS em processos de polimerização em massa ou solução.

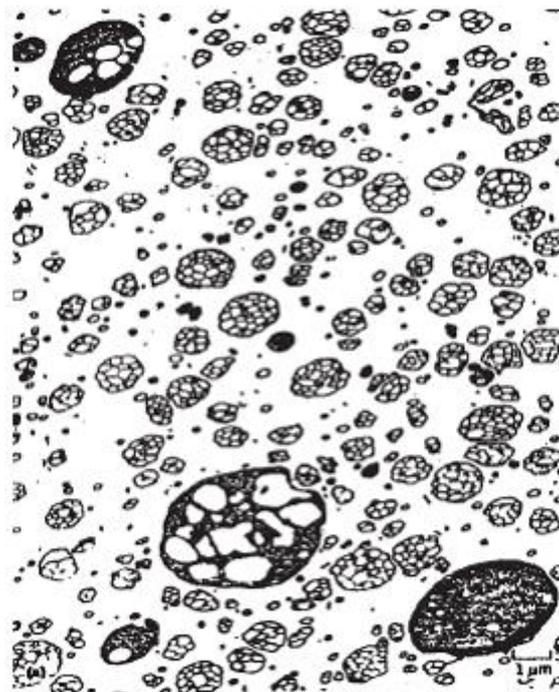


Figura 3.4- Morfologia *salami* do HIPS produzido por polimerização em massa ou solução.

A parte escura identifica a borracha e a parte clara o PS¹⁰

Industrialmente, o processo de polimerização em massa (ou solução) é o mais utilizado para a fabricação do HIPS. Nesse processo o PB é dissolvido no monômero estireno, o qual é polimerizado nesse meio. Durante a polimerização do estireno ocorrem reações de enxertia de macrorradicais de PS nas macromoléculas do elastômero. Essas estruturas enxertadas atuam como compatibilizantes gerados *in situ*, os quais formam uma interface entre as fases contínua e dispersa do material. Neste tipo de polimerização ocorre uma oclusão da fase contínua de PS nas partículas de borracha formadas, aumentando a fração volumétrica da fase elastomérica^{10,21}. A morfologia típica do processo de polimerização em massa (morfologia *salami*) consiste de partículas de diferentes tamanhos com subinclusões de PS envoltos por uma membrana de borracha dispersa numa matriz de PS. A Figura 3.5 representa a interface PS-borracha e as oclusões de PS no HIPS.

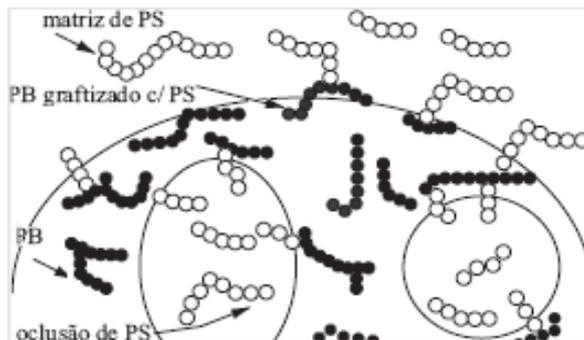


Figura 3.5- Interface PS-borracha em HIPS com morfologia *salami*¹⁰

● = unidade butadiênica ○ unidade estirênica ○● sítios de graftização

Outro processo utilizado na obtenção do HIPS é o processo em emulsão. A morfologia do produto obtido através da polimerização em emulsão apresenta partículas com estrutura do tipo caroço-casca (*core-shell*) (Figura 3.6), isto é, partículas compostas por núcleo de PS (*core*) revestidas por uma membrana de PB (*shell*).

Um dos principais problemas do HIPS e de outros termoplásticos tenacificados com polibutadieno é a diminuição da resistência ao impacto com o tempo, por exposição à luz. Esta perda de propriedades é atribuída à foto-oxidação do componente elastomérico induzida pela radiação ultravioleta, limitando a vida útil de peças moldadas em aplicações externas. Para solucionar esse problema, o EPDM tem sido substituído por outros materiais que apresentem maior foto-resistência.



Figura 3.6– Morfologia de HIPS obtido por polimerização em emulsão (morfologia *core shell*). A parte escura da fase dispersa identifica a borracha (*shell*) e a parte clara o PS (*core*)¹⁰.

3.3. MECANISMO DA TENACIFICAÇÃO DO PS COM ELASTÔMEROS

Tenacidade é a capacidade de absorção deformacional de impacto, isto é, absorção de energia por um determinado material sem que haja colapso (fratura)²². O grande desafio na produção de materiais tenacificados por elastômeros não é somente a melhora na resistência à fratura, mas também a aquisição dessa propriedade com a mínima perda de outras (resistência à tração, módulo de elasticidade, viscosidade, transparência) a custos razoáveis²³. Com a tenacificação, um material rígido porém frágil como o PS é convertido em um material dúctil (capaz de escoar), apresentando um aumento na resistência ao impacto e na deformação na ruptura.

Os mecanismos envolvidos na tenacificação do HIPS incluem essencialmente o microfissuramento e a cavitação.

3.3.1. Tenacificação por Microfibrilamento (*crazing*)

O microfibrilamento é o principal mecanismo de dissipação de energia de impacto.

A Figura 3.7 mostra o mecanismo de absorção e dissipação de energia de impacto no HIPS através do microfissuramento. As partículas de borrachas absorvem energia de impacto e dissipam parte dessa energia em forma de calor, por vibração térmica de seus átomos ou por movimentos de relaxação de segmentos de cadeia. A energia restante é dissipada na formação de microfissuras que se propagam até encontrar outra partícula de borracha, onde a energia poderá ser novamente dissipada na forma de calor. Assim as partículas de borracha podem atuar durante o microfissuramento como iniciadores ou terminadores das microfissuras, evitando a transformação rápida das mesmas em fratura¹⁰.

A vantagem desse mecanismo é que se tem uma distribuição de tensões sobre todo o material. Entre os diversos fatores que diminuem a formação dessas microfissuras, tem-se: boa adesão borracha-matriz, alto teor e baixa T_g da borracha, a morfologia esférica das partículas tenacificadoras, alto coeficiente de expansão térmica do elastômero e o tamanho e distribuição dessas partículas (modo bimodal, com uma população de partículas pequenas e outra de partículas maiores)^{24,25}. Partículas pequenas (< 1 μm) são menos eficientes na

3.4. BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas podem ser definidas como “Misturas físicas de dois ou mais polímeros sem que haja um elevado grau de reação química entre eles”²⁹. A mistura de dois ou mais polímeros torna possível a combinação de várias propriedades no material, geralmente de forma mais econômica que no caso da síntese de novos polímeros^{28,29}.

As blendas podem ser preparadas por meio de processos mecânicos (extrusão, mistura mecânica, calandragem), através de processos físicos (dissolução de polímeros em solução seguida de evaporação do solvente, precipitação em um não-solvente) ou por polimerização *in situ*²⁸.

3.4.1. Miscibilidade e Compatibilidade em Blendas Poliméricas

O desenvolvimento de novos materiais de engenharia a partir de misturas envolvendo dois ou mais polímeros é uma rota economicamente viável para melhorar as propriedades específicas de cada um dos componentes, sem perdas consideráveis nas demais propriedades.

Quando se misturam dois polímeros imiscíveis ocorre a separação de fases. O desenvolvimento de misturas poliméricas pode ser abordado do ponto de vista tecnológico (compatibilidade) ou termodinâmico (miscibilidade). A miscibilidade está relacionada às interações existentes entre os componentes, tais como: interações dipolo-dipolo, íon-dipolo, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals²⁸. A completa miscibilidade entre dois polímeros só ocorrerá se a variação molar da energia livre de mistura (ΔG_m) for favorável, ou seja, negativa, e para isso o termo $T \Delta S_m$ deve ser maior que ΔH_m e este último, menor que zero. Essa energia pode ser expressa por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2)$$

onde ΔH_m e ΔS_m são, respectivamente, a variação molar da entalpia e entropia de mistura e T é a temperatura absoluta.

Para que o sistema seja estável e miscível, além de $\Delta G_m < 0$ deve satisfazer a seguinte relação:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T, P} > 0 \quad (3)$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica de cada componente i e P a pressão. A energia livre de mistura é dependente da temperatura e da composição.

As blendas poliméricas podem ser classificadas em três grupos, conforme o critério de transição vítrea e/ou comportamento das fases, que são: *miscíveis*, *parcialmente miscíveis* e *imiscíveis*.

a) *Blendas miscíveis*: apresentam estrutura monofásica, constituída por segmentos moleculares dos componentes poliméricos que se misturam intimamente^{28,29}. As propriedades das blendas miscíveis são intermediárias às de seus componentes puros. Exemplificando, a temperatura de transição vítrea é única e se situa entre as T_gs dos componentes puros. Termodinamicamente, os valores de ΔG_m e ΔH_m são negativos (forças de atração específicas existem entre os componentes da mistura).

b) *Blendas parcialmente miscíveis*: nessas blendas há coexistência de duas fases, as quais são constituídas individualmente por sistemas homogêneos. Geralmente, uma das fases caracteriza-se como uma matriz, constituída predominantemente pelo componente de maior concentração, sendo a outra fase dispersa nessa matriz e constituída predominantemente pelo componente em menor concentração. As blendas parcialmente miscíveis apresentam duas ou mais T_gs, dependendo do número de componentes presentes, as quais são deslocadas com relação às temperaturas de transição vítrea dos componentes puros. Os tamanhos de partículas da fase dispersa costumam ser entre 1 e 3 μm .

c) *Blendas imiscíveis*: os segmentos moleculares estão separados em duas ou mais fases distintas, as quais são constituídas pelos componentes individuais. As temperaturas de transição vítrea de cada fase são idênticas às dos respectivos componentes puros. Apresentam ΔG_m e ΔH_m positivos, pois as forças repulsivas entre os componentes da mistura predominam. A distribuição de tamanho de partícula da fase dispersa é maior (5 - 10 μm).

Segundo Randojic³⁰, devido à imiscibilidade inerente à maioria dos pares poliméricos, ou seja, à dificuldade dos mesmos em formar misturas poliméricas homogêneas em soluções sólidas (oriunda de fatores termodinâmicos), é possível a preparação de sistemas poliméricos

com uma determinada propriedade de interesse (resistência ao impacto, por exemplo), formando o que chamamos de blendas compatíveis. Esses materiais detêm as características de uma blenda parcialmente miscível, além de oferecerem desempenho mecânico atrativo.

Dessa forma, pode-se definir compatibilidade, segundo a perspectiva tecnológica, como uma possibilidade de mistura de dois ou mais polímeros imiscíveis em diversos graus e morfologias, usando-se técnicas apropriadas, onde as características finais da blenda podem ser manipuladas dentro de certos limites a fim de se atingir um conjunto de propriedades desejadas ou benéficas.

3.4.2. Fatores Determinantes das Propriedades de Blendas

As propriedades finais de uma blenda polimérica são influenciadas, em princípio, pela sua morfologia, sendo esta dependente de fatores como: viscosidade dos polímeros componentes, composição e condições de processamento.

3.4.2.1. Viscosidade

Em blendas imiscíveis ou parcialmente miscíveis processadas no estado fundido, a viscosidade é um fator determinante da morfologia e, por consequência, das suas propriedades finais. Quanto maior a viscosidade total do sistema, maiores são as forças de cisalhamento às quais os materiais são submetidos e menores são os tamanhos das partículas que constituem a fase dispersa²⁸.

Outro fator importante é a razão entre as viscosidades dos componentes dos sistemas. Observações experimentais mostram que o componente de menor viscosidade tende a formar a fase contínua, mesmo em baixas concentrações³⁵. De acordo com Wu³¹, quando as razões de viscosidade entre a fase minoritária e a majoritária são menores do que 1, o componente de menor viscosidade encapsula o componente de maior viscosidade. Pelo modelo de Wu, o tamanho de partículas atinge o mínimo quando a razão de viscosidades é igual a 1.

3.4.2.2. Composição

Em uma blenda imiscível A/B normalmente observa-se uma morfologia do tipo fase dispersa/matriz, quando o componente A encontra-se em menor concentração. À medida que aumenta o teor da fase dispersa A (fase em menor concentração), seus domínios aumentam até ocorrer a região de fases co-contínuas (região acima do ponto de percolação da blenda onde ambos componentes correspondem a uma única estrutura morfológica apresentando, cada fase, uma forma contínua e entrelaçada). Acima dessa concentração, se maiores teores do componente A são incorporados, pode-se observar uma inversão de fases³² (Figura 3.8).

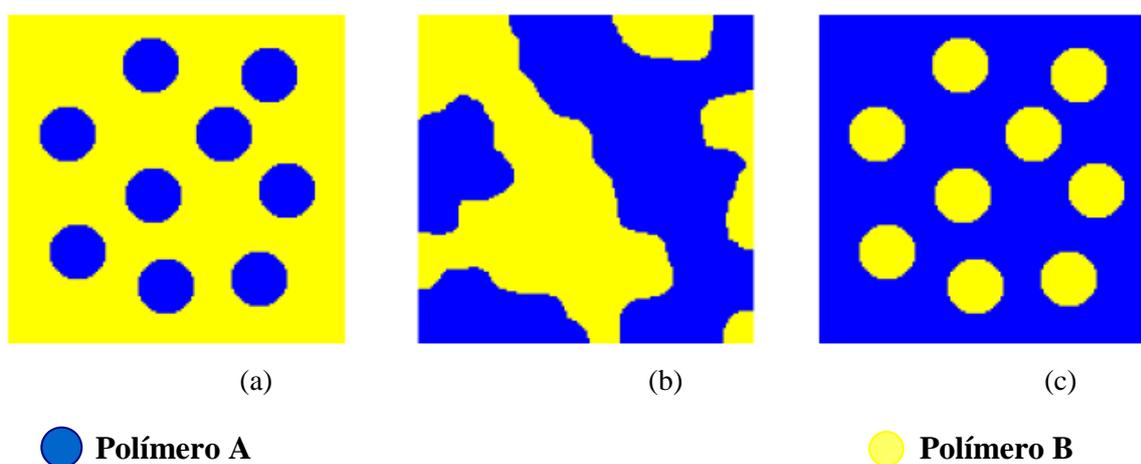


Figura 3.8– Diferentes morfologias obtidas no processamento de misturas físicas: a) fase dispersa; b) fase co-contínua; c) fase dispersa com inversão de fases

3.4.2.3. Condições de processamento

As condições de processamento, tais como tempo de processamento, temperatura e frequência rotacional interferem na morfologia das blendas. Em blendas PS/PB de composição 30/70, preparadas em câmara de mistura, foi verificado que um aumento no tempo de mistura produziu a desintegração e a deformação do tamanho das partículas dispersas, resultando em diminuição do seu tamanho³³. Análises de MEV desses materiais processados a temperaturas de 140°C, 180°C e 200°C, mantendo constantes tempo e frequência rotacional, levaram à constatação de que, à medida que a temperatura de processamento aumentava, o diâmetro das partículas da fase dispersa reduziram. A melhor

morfologia de fase foi encontrada trabalhando-se a 180°C, com velocidade dos rotores de 60rpm e 8 minutos de processamento.

3.5. AGENTES COMPATIBILIZANTES

3.5.1. Definição

Agentes compatibilizantes são espécies adicionadas a blendas imiscíveis, os quais atuam na interface das mesmas reduzindo o tamanho dos domínios e garantindo a distribuição homogênea da fase dispersa na matriz, bem como uma boa adesão entre as fases³⁴. Os agentes compatibilizantes podem ser copolímeros em bloco ou de enxertia que possuem estrutura química semelhante com os componentes da blenda ou polímeros que contenham grupos funcionais reativos compatíveis com os do sistema imiscível. A Figura 3.9 ilustra a ação desses compatibilizantes na blenda.

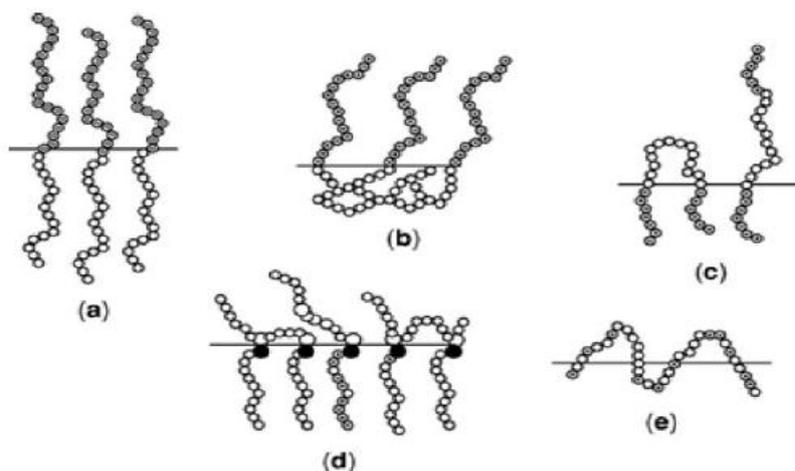


Figura 3.9- Possível localização de um copolímero A-B em uma interface A/B: a) copolímeros dibloco; b) cadeias enxertadas nas terminações; c) copolímeros tribloco; d) cadeias com múltiplas enxertias; e) copolímero randômico.

Devido à semelhança estrutural dos blocos estirênicos do SBS e do SEBS com o PS, esses copolímeros são largamente utilizados em blendas com PS ou como compatibilizantes em blendas de PS⁴⁰⁻⁴². A eficiência de um compatibilizante em bloco ou de enxertia numa blenda polimérica depende da concentração do mesmo, composição química, arquitetura molecular, massa molar e composição da blenda. De acordo com Paul e colaboradores³⁹, a arquitetura molecular é muito importante na eficiência da emulsificação da blenda, conseqüentemente, na redução do tamanho da fase dispersa e distribuição de diâmetro de partícula. Favis, Matos e Lomellini⁴⁰ compararam três SEBS com massas diferentes e três SBS, onde dois eram lineares e um era radial. Eles concluíram que o SEBS foi mais eficiente que o SBS (diminuiu mais o tamanho das partículas), provavelmente devido à maior afinidade do bloco elastomérico etileno-butileno do SEBS com a fase dispersa. De acordo com os autores existe uma concentração crítica de agente compatibilizante, acima da qual as partículas não diminuem mais. Para o SEBS, no sistema PS/EPDM 90/10, essa concentração crítica foi 15%. Houve pouca influência da variação da massa molecular na ação dos agentes compatibilizantes. O SBS radial foi menos eficiente que o SBS linear, provavelmente devido às restrições impostas pelas ramificações para a penetração do compatibilizante na fase elastomérica, localizando-se na interface.

O relacionamento entre morfologia, estado da interface e propriedades mecânicas de blendas compatibilizadas tem sido objeto de estudo de inúmeros cientistas. Em seu artigo de 1997, Favis e colaboradores⁴¹ estudaram o efeito da compatibilização de blendas PS/EPR (80/20) com SEBS de diferentes massas moleculares ($M_n=174.000$ e 50.000 g/mol), tendo obtido valores de resistência ao impacto maiores para as blendas compatibilizadas com os copolímeros de baixa massa molar. Segundo os autores, o efeito de difusão dos segmentos de cadeia deste copolímero na respectiva fase da blenda foi mais expressivo e explica esse aumento no impacto. Comportamento semelhante frente à compatibilização com SEBS de diferentes massas molares foram, também, apresentadas em blendas de poliestireno sindiotático sPS/EPR (80/20)⁴².

A eficiência relativa de copolímeros dibloco e tribloco de mesma massa molecular na compatibilização de blendas PS/EPR também foi estudada em outro trabalho⁴³. Os autores verificaram que, em baixas concentrações dos copolímeros, o compatibilizante com estrutura tribloco foi mais eficiente. Porém, em concentrações mais elevadas o diâmetro das partículas aumentou, indicando que o copolímero tribloco não era mais capaz de chegar à interface. Os

autores sugeriram a formação de micelas do compatibilizante, porém isso não foi comprovado pelas análises de MET.

A influência da massa molar de di, tri e pentablocos de estireno-butadieno na compatibilização da blenda HIPS/PP (76/19) fazendo uso de 5% de compatibilizante foi investigada por Horák⁴⁴. As blendas compatibilizadas com copolímeros diblocos apresentaram maior número de microfases dispersas, revelando a ineficiência desse compatibilizante em migrar para a interface da blenda, pelo fato de possuir valor de massa molar muito grande (cerca de três vezes a massa do copolímero multibloco). Essas blendas tiveram redução em quatro vezes nos seus valores de resistência ao impacto.

3.6.O EPDM

O EPDM, cuja estrutura química encontra-se na Figura 3.12, é um elastômero amorfo, apolar, que consiste em um terpolímero de etileno, propileno e de um dieno não-conjugado. Os dienos mais utilizados são o DCPD (diciclopentadieno), o 1,4-HD (1,4-hexadieno) e o ENB (2-etilideno-5-norboneno), sendo este o mais usado devido à sua fácil incorporação na cadeia e maior reatividade frente à cura com enxofre⁴⁵.

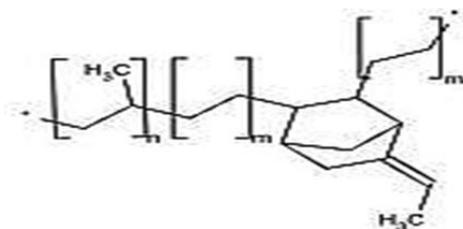


Figura 3.12– Estrutura do EPDM contendo ENB

Em geral, o EPDM tem boa resistência ao calor, ao ozônio e à luz solar, além de ser um bom isolante térmico. Possui uso consolidado na indústria automotiva (vedantes de portas, janelas), porém tem como principal mercado a fabricação de mangueiras para radiadores e sistemas internos de ar condicionado.

O percentual de etileno, propileno e dieno utilizado em sua formulação tem relação direta com suas propriedades: compostos com altos teores de etileno originam um material mais rígido e menos flexível, já a introdução de maiores teores de propileno em sua estrutura

reduz a cristalinidade do EPDM originando compostos com melhores propriedades elastoméricas. Maiores percentuais de dieno conferem maior insaturação à molécula, favorecendo a vulcanização, bem como diminuem a fluidez, processabilidade e cristalinidade do material⁴⁶⁻⁴⁸.

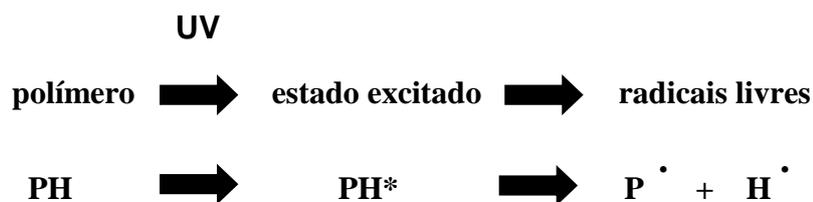
Devido às suas boas propriedades de resistência ao envelhecimento, o EPDM tem sido proposto como substituto do polibutadieno na preparação de HIPS^{11,12,55,57}.

3.7. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação de polímeros compreende qualquer mudança química ou física sofrida pelo material que resulta em alterações em suas propriedades reológicas, mecânicas, dimensionais, elétricas, químicas ou térmicas. Ocorre principalmente durante a utilização do material em ambientes externos. A radiação UV (280nm - 400nm) apresenta relevância nos processos de fotodegradação de polímeros estando presente durante todo o ciclo de vida do polímero, provocando a excitação dos átomos e conseqüente quebra de ligações, favorecendo dessa maneira os processos de envelhecimento^{49,50}.

3.7.1. Degradação Foto-Oxidativa do PS

A fotodegradação do PS tem sido bastante investigada, já que muitas aplicações desse termoplástico são para utilizações externas. Inicia-se pela absorção de radiação UV de $\lambda < 300\text{nm}$ por parte dos anéis aromáticos que o PS possui em sua estrutura química, provocando, em uma primeira etapa, a formação de um estado eletronicamente excitado, conforme a representação abaixo:



Onde PH representa o poliestireno, PH* o estado excitado, P° o radical benzílico e H°, o radical de hidrogênio. O radical benzílico se combina com o oxigênio do ar levando à formação de hidroperóxidos. Os hidroperóxidos são espécies altamente reativas que se decompõem em radicais alcoxila e hidroxila que podem atacar outras unidades de estireno ou levar diretamente à quebra das cadeias, formando estruturas de massas moleculares menores⁵¹⁻⁵³. Na Figura 3.13 é mostrada uma rota de fotodegradação desses hidroperóxidos, que leva à quebra de cadeias.

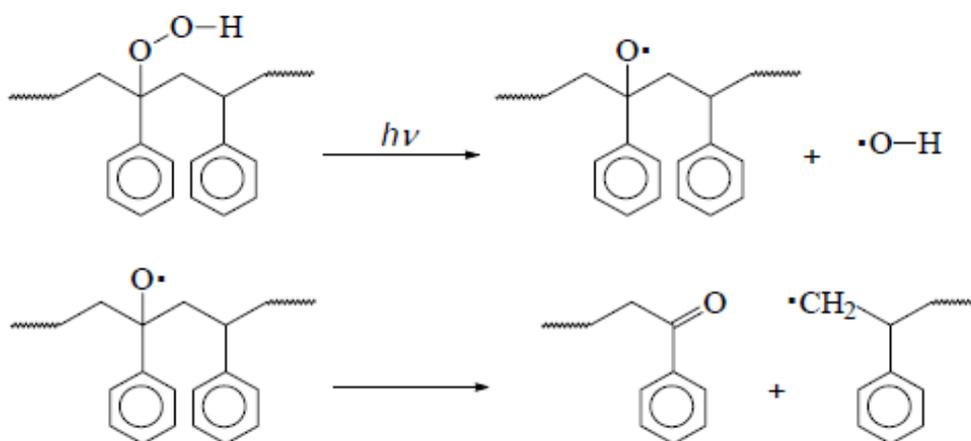


Figura 3.13– Fotodegradação de hidroperóxidos de PS produzindo quebra de cadeias.

3.7.2. Degradação Foto-Oxidativa do EPDM

A fotodegradação do EPDM se inicia com a reação do oxigênio do ar com os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos terciários, em posição α à dupla ligação das unidades de norborneno, que levam à formação de hidroperóxidos (Figura 3.14). A decomposição dos hidroperóxidos pode levar à cisão- β nos carbonos terciários do EPDM, produzindo compostos hidroxilados e carbonilados⁵⁴. Reações de adição radicalar à dupla ligação também podem ocorrer.

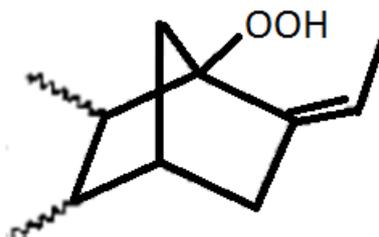


Figura 3.14– Estrutura do hidroperóxido formado na posição alílica da unidade de norborneno do EPDM

3.8. BLENIDAS DE PS E EPDM

Apesar das boas propriedades do EPDM, que podem ser modeladas durante a síntese através da seleção do componente diênico e seu teor, poucos estudos são encontrados na literatura referindo-se ao uso de EPDM como agente de tenacificação do PS^{12,55-65}. Considerando-se sua relativa resistência fotoquímica, a possibilidade de substituição do polibutadieno e seus copolímeros por EPDM na obtenção do HIPS abre caminho para novos desenvolvimentos e tecnologias. Neste tópico serão apresentados alguns resultados publicados na literatura sobre blendas de PS e EPDM.

Felisberti e colaboradores^{55,56} polimerizaram estireno na presença de EPDM e avaliaram a estabilidade térmica e fotoquímica desses materiais, bem como suas propriedades mecânicas. Os autores verificaram que, inicialmente, as propriedades de resistência ao impacto e alongamento do HIPS comercial eram melhores do que as das blendas obtidas. As blendas com 17% de EPDM apresentaram um aumento na resistência ao impacto de 210% em comparação ao PS puro. Porém, após um processo fotoquímico de envelhecimento (720h) as blendas PS/EPDM (72/8) passaram a apresentar um alongamento maior (cerca de 2x) que o HIPS comercial envelhecido. Em outro trabalho⁵⁷, esse mesmo grupo preparou blendas similares sob diferentes temperaturas de polimerização. Com o aumento da temperatura de 60°C para 80°C, mantendo-se constante a quantidade de elastômero, ocorreu um aumento na resistência ao impacto (61% e 140%, respectivamente) e na deformação à ruptura (170% e 480%, respectivamente), enquanto que uma redução nos valores de módulo de Young foi observada (60 e 32%, respectivamente), em comparação ao poliestireno puro. O aumento na temperatura de polimerização levou a um aumento no diâmetro das partículas de EPDM, a qual foi observada por MEV.

Shaw e Singh utilizaram EPDM enxertado com estireno, com estireno-co-anidrido maleico e com estireno-co-metilmetacrilato⁵⁸⁻⁶⁰ para a preparação de blendas PS/copolímeros enxertados, por meio de mistura mecânica. Esses pesquisadores obtiveram um aumento de 400% na resistência ao impacto para as blendas PS/estireno-co-metilmetacrilato (96/4) e PS/estireno-co-anidrido maleico (94/6) e um aumento de 500% para PS/EPDM enxertado com estireno (90/10). O aumento na resistência ao impacto foi atribuído a reações de enxertia de radicais de EPDM (gerados no meio) na matriz de PS, resultando em uma boa adesão interfacial, aumentando assim a compatibilização entre PS e EPDM.

Artus e colaboradores fizeram uso de agentes interligantes multifuncionais (divinilbenzeno e triacrilato de trimetilolpropano) em blendas PS/EPDM (70/30) durante o processamento reativo⁶¹. Houve redução nas propriedades mecânicas de alongamento e tensão máxima. Essa redução foi atribuída à geração *in situ* de interpolímeros entre os componentes imiscíveis das blendas PS/EPDM. Crevecouer e colaboradores⁶² prepararam blendas de PS/EPDM usando SEP como compatibilizante. A fase EPDM das blendas foi reticulada usando peróxido no final da extrusão reativa. Foram constatados aumentos de 910% e 350% nos valores de resistência ao impacto da blenda PS/EPDM/SEP (78/19/3) com fase EPDM reticulada ou não, respectivamente, em comparação ao PS puro.

A aplicação de ultrassom durante o processamento de blendas PS/EPDM também foi descrita na literatura^{63,64}. De acordo com esses trabalhos, o ultrassom aplicado durante a extrusão reativa gera radicais livres por cisão das cadeias poliméricas, os quais levam à formação de copolímeros em bloco gerados *in situ*, que atuam como compatibilizantes. O alongamento na ruptura, a tensão máxima e a resistência ao impacto de blendas 80/20 aumentaram nas blendas tratadas com ultrassom de intensidade moderada (110W) devido ao aumento de compatibilidade e adesão interfacial. Entretanto, o aumento na intensidade da irradiação resultou em perda de propriedades, devido à excessiva degradação das cadeias poliméricas presentes.

A preparação de blendas por meio de mistura mecânica no estado fundido não facilita a formação de compatibilizantes *in situ*, como no caso dos processos industriais de obtenção do HIPS. A adição de um terceiro componente é, portanto, uma alternativa viável para promover a interação interfacial necessária à obtenção de um material com propriedades mecânicas desejáveis.

Propriedades mecânicas como resistência ao impacto de blendas compatibilizadas com SBS foram estudadas por Fang¹². A incorporação de 10% de SBS a uma blenda PS/EPDM (21% de EPDM) aumentou a resistência ao impacto em 20x comparando-se ao PS puro. Foi observada redução nos valores de tensão máxima e módulo de Young. Imagens de MEV e TEM mostraram que em blendas PS/EPDM/SBS com 10% de compatibilizante, o SBS foi melhor distribuído na interface entre PS e EPDM, independente do conteúdo de EPDM. Não houve modificações significativas nos valores de viscosidade das blendas compatibilizadas e não-compatibilizadas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas as condições experimentais utilizadas nessa dissertação incluindo materiais, composição e preparação das misturas e caracterização das mesmas.

4.1. MATERIAIS

As características dos polímeros utilizados na realização deste trabalho são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Características dos materiais de partida

Polímero	PS	EPDM*	SBS**	SEBS***	HIPS#
Fabricante	Innova	DSM	Kraton	Dynasol	Innova
Especificação	N1841	K4703	D1101BT	CH6110	R870E
Densidade (g/cm³)	1,05	0,87	0,94	0,91	1,04
Massa Molar – M_w (g/mol)	225000 ^a	207000 ^b	77000 ^b	75000 ^b	185000 ^a
Dispersão (Đ)	2 ^a	3,32 ^b	1,06 ^b	1,07 ^b	2 ^a

*razão etileno/propileno= 48/43

*teor de dieno= 9%

**copolímero tribloco linear (m/m= 31% PS /69% PB)

***copolímero tribloco linear (m/m= 30% PS /70% PB)

#teor de PB= 6%

^ainformado pelo fornecedor

^bdeterminado pelo autor

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Composição das Misturas

Inicialmente foram preparadas blendas binárias PS/EPDM, PS/SBS e PS/SEBS, visando avaliar o efeito nas propriedades do PS causado pela adição dos elastômeros individualmente. Posteriormente, foram preparadas blendas ternárias PS/EPDM/SBS e PS/EPDM/SEBS visando avaliar a ação compatibilizante do SBS e SEBS. As informações detalhadas das composições serão apresentadas no tópico “Resultados e discussões”.

4.2.2. Preparação das Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas foram preparadas em um reômetro de torque Haake PolyLab (Figura 4.1) com módulo misturador interno fechado de capacidade total 69cm^3 , sob as seguintes condições de processamento:

- ✓ Tempo total de mistura : 6 min sendo 2 min iniciais para o processamento do PS puro e o tempo restante para o processamento dos sistemas com os demais componentes adicionados;
- ✓ Temperatura da câmara de mistura: $180\text{ }^\circ\text{C}$;
- ✓ Velocidade de rotação: 60 rpm.

Preparadas as misturas, em seguida foram moídas em moinho de facas SEIBT modelo MGH S 21180 sob velocidade de rotação de 200 rpm.



Figura 4.1 – Misturador interno utilizado no preparo das blendas

4.2.3. Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova para os ensaios de tração e de resistência ao impacto foram obtidos, respectivamente, segundo as normas ISO 527-2 e ASTM D256-97 em mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet-II, sob tais especificações:

- ✓ Pressão de injeção: 300 bar;
- ✓ Pressão de recalque: 240 bar;
- ✓ Temperatura de injeção: 230 °C e 180°C;
- ✓ Tempo de injeção: 4 s.

Obtidos os corpos de prova, esses foram deixados em repouso por 48 h, tendo em vista a relaxação das tensões da blenda, até a realização dos ensaios mecânicos de resistência ao impacto e de tração.

4.2.4. Preparação de Filmes por Prensagem

A confecção de filmes poliméricos para a realização de testes de envelhecimento fotoquímico foi feita em Prensa Carver, modelo 3710. Inicialmente, fez-se um pré-aquecimento das misturas na prensa a 230°C durante 4 min, sem pressão e, em seguida, os materiais foram prensados sob pressão de 1 tonelada-força por 1 min. Os filmes obtidos foram recortados em placas retangulares de dimensões 60 x 60 x 1mm.

4.3. ENSAIOS MECÂNICOS

4.3.1. Resistência ao Impacto

4.3.1.1. Descrição do método

Os ensaios de impacto medem a resistência à deformação sob impacto dos polímeros ou blends poliméricas a cargas impostas sob alta velocidade. Através desses ensaios o comportamento dúctil-frágil dos materiais poliméricos pode ser analisado.

Os testes mais conhecidos são o Charpy (o mais popular nos EUA) e o Izod (o mais popular na Europa). Eles diferem em muitas características, como por exemplo, no sistema de fixação do corpo de prova, formato do martelo do pêndulo e na configuração geométrica do entalhe. O entalhe produz uma concentração de tensão no corpo-de-prova a qual torna a fratura mais frágil do que dúctil. No método Izod, o corpo-de-prova é mantido como uma barra saliente fixa só em uma extremidade, em posição vertical, e é submetido a um golpe do martelo do pêndulo na face que apresenta o entalhe. No Charpy, o corpo-de-prova é apoiado pelas extremidades, em posição horizontal, e é submetido a um golpe do martelo do pêndulo na parte média dos mesmos entre os suportes e oposto ao entalhe, no caso de corpos-de-prova entalhados^{65,66}.

4.3.1.2. Condições experimentais dos testes de impacto

Para realização do teste, foram utilizados 5 corpos de prova de cada composição. Para os testes de impacto (método Izod), após o período de relaxação, os corpos de prova foram entalhados num entalhador marca EMIC, sendo usinados com 2mm de profundidade e 3mm de largura. Os testes de impacto foram feitos no equipamento CEAST Resil Impactor, munido de um martelo de 4J, à temperatura de 25°C, de acordo com a norma ASTM D256-97.

4.3.2. Ensaio de Tração

4.3.2.1. Descrição do método

O comportamento mecânico de um material em geral é governado por sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e de solicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, ele pode ser um sólido elástico (ou Hookeano, onde a deformação é proporcional à tensão e vice-versa) ou líquido viscoso (que obedece à lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através da viscosidade). Polímeros são materiais que apresentam comportamento mecânico intermediário entre os sólidos elásticos e os fluidos viscosos (são viscoelásticos). Esse comportamento, então, pode ser descrito como uma combinação desses dois processos refletindo a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada⁶⁷.

Existem vários modos para deformar um polímero de forma estática, dentre eles destacam-se: a compressão, a flexão, o cisalhamento e a tração⁶⁸. Este último é o mais usual devido à sua simplicidade de execução e do equipamento, associado ao número de propriedades que possibilita determinar.

As tensões (σ) em qualquer região da curva podem ser calculadas através da razão entre a carga ou força (F) e a área (A) da seção transversal do corpo-de-prova. O alongamento ou deformação é medido pelo deslocamento que ocorre entre duas marcas de referência existentes no corpo-de-prova como resultado da aplicação de uma força, sendo expresso o resultado em porcentagem da distância inicial entre as duas marcas. A deformação é calculada através da relação $\epsilon = \Delta l / l_0$ onde $\Delta l = l - l_0$, “l” é o comprimento da região de trabalho do corpo-de-prova no instante da medida de deformação e “ l_0 ” é o comprimento inicial da região de trabalho. Já o módulo de elasticidade em tração ou módulo de Young (E) pode ser definido através da razão entre a tensão de tração (σ) e a deformação correspondente (ϵ). É expresso em termos de força (N) por unidade de área (mm^2).

$$E \text{ (MPa)} = \sigma / \epsilon \quad (4)$$

4.3.2.2. Condições experimentais dos testes de tração

Para os testes de tração fez-se uso da máquina de ensaios universal EMIC (Figura 4.2), módulo DL10000, software Tesc versão 1.10, com célula de carga de 5000KN e taxa de deformação de 5mm/min, de acordo com as especificações da norma ISO 527-1.



Figura 4.2– Máquina de ensaios universal EMIC utilizada nos testes de tração

4.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas de transição vítrea dos polímeros puros (PS e EPDM) e das blendas preparadas com eles foram determinadas por DSC fazendo uso do equipamento Thermal Analyst 2100 da TA Instruments. A massa de cada amostra foi de 10mg sendo as mesmas acondicionadas em panelas herméticas de alumínio. Essas análises foram realizadas em dois ciclos de aquecimento, com uma isoterma a 150°C por 5 min após o primeiro ciclo, sob taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e intervalo de -100°C a 150°C. Utilizou-se como resultado a curva correspondente ao segundo aquecimento.

4.4.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises dos polímeros puros foram feitas em um aparelho GPC Viscotek VE2001 de baixa temperatura, com detector de índice de refração. Foram utilizadas 4 colunas de PS/DVB (padrão de PS) e THF como solvente.

4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL-6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME/UFRGS). Foram analisadas as superfícies de fratura dos corpos de prova pós-impacto e o recobrimento da superfície fraturada foi feito com ouro. Para fins de comparação, foram analisadas algumas superfícies de fratura pós-impacto com extração da fase elastomérica com hexano. Utilizou-se aceleração do feixe de elétrons de 10kV.

4.4.4. Testes de Envelhecimento Artificial

4.4.4.1. Descrição do método

O equipamento Xenoteste, pertencente à empresa Innova SA, é utilizado para ensaios de solidez à luz e intemperismo artificial de materiais pela ação de lâmpada arco xenônio resfriada pelo ar. A Figura 4.3 mostra uma foto do equipamento.



Figura 4.3– Equipamento Xenoteste

Esse método trata da exposição de amostras à radiação de luz emitida por uma lâmpada de arco xenônio, reproduzindo de modo artificial os efeitos da radiação solar direta (na faixa que compreende a região do UV visível) em condição ambiente tipo “*indoor*”, com a aplicação de filtro de vidro. Essa condição de ambiente interno simula a radiação solar atrás

de uma janela de vidro, garantindo uma boa correlação com o que ocorre nas condições naturais.

Após exposição das amostras à radiação, a avaliação da coloração amarelada dos materiais, a qual indica a degradação visual do polímero se dá pela análise do *Yellow Index* (YI - Índice de Amarelamento). O YI é um valor relativo a padrões já estipulados de cor branca e variações da cor amarela (do material mais claro – material pouco degradado ao amarelo mais escuro – material muito degradado). Esse valor é lido a partir de um software acoplado ao aparelho colorímetro, sendo os resultados expressos através das curvas de transmitância da luz nos corpos de prova analisados.

4.4.4.2. Condições experimentais para o teste de envelhecimento artificial

Os filmes poliméricos obtidos por prensagem foram submetidos a testes de envelhecimento fotoquímico, fazendo uso de equipamento Xenoteste (Innova), com a finalidade de avaliação do grau de amarelamento das blendas. Essa avaliação foi verificada pela análise do *Yellow Index* (YI - Índice de Amarelamento), conforme a norma ASTM E213-73. As medidas foram feitas em intervalos de 24h com intensidade de radiação de 765 W/m².

4.5. PLANEJAMENTO FATORIAL COM A BLENDA COMPATIBILIZADA COM SBS

Visando avaliar o efeito da concentração do agente de tenacificação (EPDM) e do agente compatibilizante (SBS) nas propriedades das blendas foi empregada a metodologia de planejamento fatorial. A escolha da blenda compatibilizada com SBS para a análise fatorial foi feita em função dos maiores valores de resistência ao impacto apresentados por esses sistemas. Foram testadas 2 variáveis a 3 níveis, resultando em um fatorial 3², totalizando 9 experimentos. Os ensaios foram realizados de forma aleatória. Foram calculados os efeitos principais (concentração de EPDM e SBS) e secundário (interação EPDM x SBS).

Tabela 4.2- Variáveis e níveis empregados no planejamento fatorial com as blendas compatibilizadas com SBS

Níveis	% EPDM	% SBS
Alto (+)	21	10
Médio (0)	18	7,5
Baixo (-)	15	5

4.6. O TESTE T DE STUDENT

É um teste estatístico desenvolvido por W. S Gosset (pseudônimo: *Student*), muito utilizado em Química e em Engenharia quando se deseja estimar a média de uma amostra populacional (μ) ou testar hipóteses envolvendo a diferença entre duas médias populacionais ($\mu_x - \mu_y$) para duas amostras pequenas ($n_x < 30$ e $n_y < 30$) quando σ_x^2 e σ_y^2 (variâncias populacionais x e y, respectivamente) são desconhecidos e entre duas médias de amostras emparelhadas e pequenas ($n \leq 30$)^{69,70}. Faz-se uso da distribuição t de Student como modelo estatístico o qual encontra-se tabelado em função de n (tamanho da amostra) ou então em função de $n_x + n_y - 2$ denominado de graus de liberdade da distribuição. A partir desta tabela, obtém-se um valor crítico de t para o nível de confiança $(1-\alpha)$ desejado. Assim, fixando-se o nível de significância “ α ” (probabilidade de erro), aplicando-se um teste de hipóteses para a diferença entre duas médias populacionais ($\mu_x - \mu_y$), conforme citado acima, a hipótese nula ou de igualdade (H_0) será rejeitada se:

a) $t \geq t_{\text{crítico}}$ ou $t \leq -t_{\text{crítico}}$ para H_a (hipótese alternativa), $\mu_x \neq \mu_y$;

b) $t \geq t_{\text{crítico}}$ para H_a , $\mu_x > \mu_y$;

c) $t \leq -t_{\text{crítico}}$ para H_a , $\mu_x < \mu_y$

Com os resultados de resistência ao impacto obtidos na preparação das misturas binárias de PS/EPDM com concentrações variáveis, foi utilizado o teste t para testar os valores obtidos e verificar se os mesmos apresentam significância com relação à resistência ao impacto do PS puro. O objetivo é fazer uso do teste de hipóteses para amostras pequenas com σ desconhecido aplicando a distribuição t de Student para investigar se o valor de resistência

ao impacto para a blenda com 20% de elastômero apresenta diferença com o do PS puro ($\mu_x \neq \mu_y$) e se a amostra 5 corresponde à relação PS/EPDM mais adequada para obtenção das melhores propriedades.

De acordo com a equação (6) o valor da estatística de teste é dado por

$$t = \frac{\bar{X}_x - \bar{X}_y - (\mu_x - \mu_y)}{\sqrt{(s_p^2 / n_x) + (s_p^2 / n_y)}} \quad (5)$$

onde \bar{X}_x e \bar{X}_y são as médias dos valores de resistência ao impacto de cada amostra em estudo e s_p^2 a estimativa de variância combinada da mesma, sendo esta calculada por

$$s_p^2 = \frac{(n_x - 1)s_x^2 + (n_y - 1)s_y^2}{n_x + n_y - 2} \quad (6)$$

e s_x^2 e s_y^2 são as estimativas de variância de cada amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A preparação de blendas poliméricas por mistura mecânica é uma das técnicas utilizadas para a tenacificação de polímeros frágeis através da incorporação de um elastômero à matriz rígida, formando uma fase dispersa. Características dos elastômeros tais como estrutura e Tg e características morfológicas da blenda, tais como tamanho médio de partícula e sua distribuição definem a eficiência da tenacificação. As misturas poliméricas preparadas nesse trabalho foram obtidas por processamento termomecânico, tendo sido avaliadas quanto às suas propriedades térmicas, mecânicas, reológicas, morfológicas e de resistência ao envelhecimento artificial.

5.1. BLENDA PS/EPDM

Inicialmente foram preparadas blendas binárias de PS/EPDM, de modo a avaliar o efeito do EPDM nas propriedades da matriz de PS na ausência de compatibilizantes. Foram utilizadas composições contendo de 12 a 25% de EPDM, com o objetivo de identificar a composição mais adequada para a preparação das blendas compatibilizadas.

5.1.1. Processamento das Blendas PS/EPDM

O processamento de uma mistura é uma etapa de extrema importância, pois suas condições têm influência acentuada sobre a morfologia do material e conseqüentemente sobre as propriedades mecânicas da mistura final. O tempo e a frequência rotacional de uma mistura física (PS/EPDM) afetam significativamente as características do material obtido⁷¹. A Figura 5.1 mostra as curvas torque x tempo das misturas poliméricas preparadas com PS e diferentes teores de EPDM.

Analisando-se as curvas de torque pode-se verificar que o PS puro apresentou valores de torque mais elevados (~7,5 N.m) que os outros sistemas até 2 minutos de processamento. Isso se deve à maior massa de material presente na câmara de mistura no sistema contendo a matriz pura⁷². Aos 2 minutos de processamento verifica-se um aumento no torque das blendas, como resultado da adição do segundo componente, o EPDM. As composições com

17 e 20% de elastômero apresentaram os maiores valores de torque (~12,5 N.m). Ao final de 6 minutos de processamento pode-se observar que o torque de todas composições atingiu uma significativa estabilidade, sendo que o torque final foi muito semelhante para todas elas.

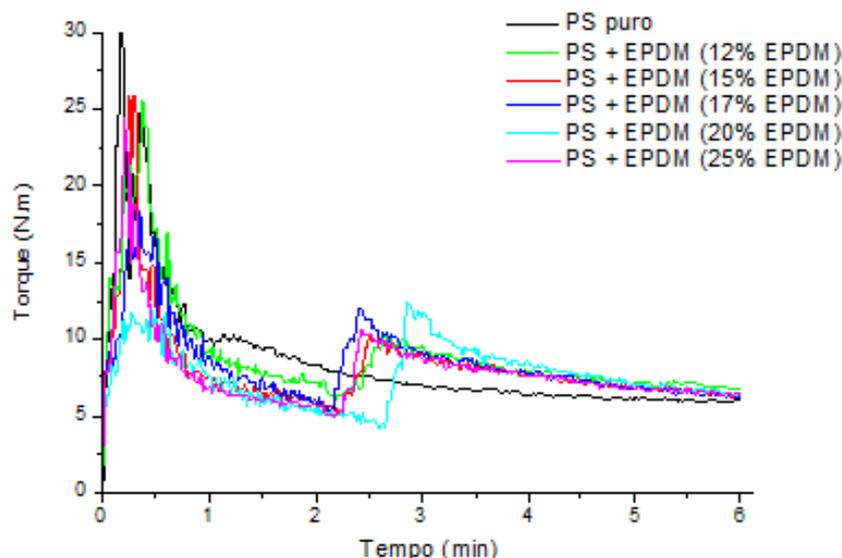


Figura 5.1– Curvas de torque *versus* tempo (min) das misturas PS/EPDM

5.1.2. Propriedades Mecânicas das Blendas PS/EPDM

As blendas binárias PS/EPDM foram injetadas a 230°C e avaliadas com relação às suas propriedades de resistência ao impacto e em testes de tração. Para comparação, foram analisadas as propriedades do PS processado nas mesmas condições e de uma amostra de HIPS comercial.

5.1.2.1. Resistência ao impacto

A resistência ao impacto é a capacidade de absorção de energia mecânica ou a capacidade de conversão de energia mecânica em outras formas de energia, como por exemplo o calor, antes da fratura completa de um material¹⁰. O PS puro é caracterizado como um material rígido (duro), porém frágil, o que pode ser confirmado pelo baixo valor determinado de resistência ao impacto ($1,2 \pm 0,2$ KJ/m²), conforme mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Composição e resistência ao impacto das blendas PS/EPDM e HIPS

Amostra	EPDM (%)	Resistência ao Impacto (KJ/m²)
1	0	1,2 ± 0,2
2	12	1,6 ± 0,3
3	15	1,5 ± 0,3
4	17	1,6 ± 0,3
5	20	1,9 ± 0,5
6	25	1,2 ± 0,2
HIPS	*	7,4 ± 0,5

* Teor de polibutadieno: 6%

Com os resultados de resistência ao impacto obtidos das misturas binárias de PS/EPDM preparadas com concentrações variáveis de PS/EPDM (Tabela 5.1), foi utilizado o teste t para testar os valores obtidos e verificar se os mesmos apresentam significância com relação à resistência ao impacto do PS puro. O objetivo é fazer uso do teste de hipóteses aplicando a distribuição t de Student para investigar se o valor de resistência ao impacto para a blenda com 20% de elastômero apresenta diferença com o do PS puro ($\mu_x \neq \mu_y$) e se a amostra com 20% de EPDM corresponde à relação PS/EPDM mais adequada para obtenção das melhores propriedades. Os parâmetros utilizados e os resultados do teste t de Student estão representados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2– Resultados de Teste t para as blendas binárias PS/EPDM

Diferenças Pareadas	$\mu_5 - \mu_1$	$\mu_4 - \mu_1$	$\mu_3 - \mu_1$	$\mu_2 - \mu_1$
Graus de Liberdade	8	8	8	8
Nível de Significância (%)	5	5	5	5
Valor Teste t	2,90	1,53	1,15	1,53
$t_{\text{crítico}}$	2,31	2,31	2,31	2,31

De acordo com os resultados apresentados, para um nível de confiança de 95%, como a condição $t \geq t_{\text{crítico}}$ foi válida, conclui-se que há diferença significativa entre os valores de resistência ao impacto da blenda 80/20 e do PS puro, isto é, é possível afirmar que o valor de resistência ao impacto para a blenda com 20% de elastômero é significativamente maior que o do PS puro. Pelo fato dos valores de impacto das amostras restantes não terem obedecido às condições do teste t, a relação PS/EPDM (80/20) mostrou-se a mais adequada para a sequência dos experimentos onde serão testados os efeitos dos agentes compatibilizantes. Comportamento semelhante foi observado por Fang e colaboradores¹² em estudo feito com misturas binárias PS/EPDM preparadas por mistura mecânica. Os autores verificaram que a composição contendo 19% de EPDM apresentou o maior valor de resistência ao impacto.

5.1.2.2. Ensaio de tração

Os resultados das análises de tensão-deformação permitiram a determinação do módulo de Young, da resistência à tração e do alongamento na ruptura.

A Figura 5.2 representa as curvas de comportamento tênsil do PS processado, da blenda PS/EPDM 80/20 e do HIPS comercial.

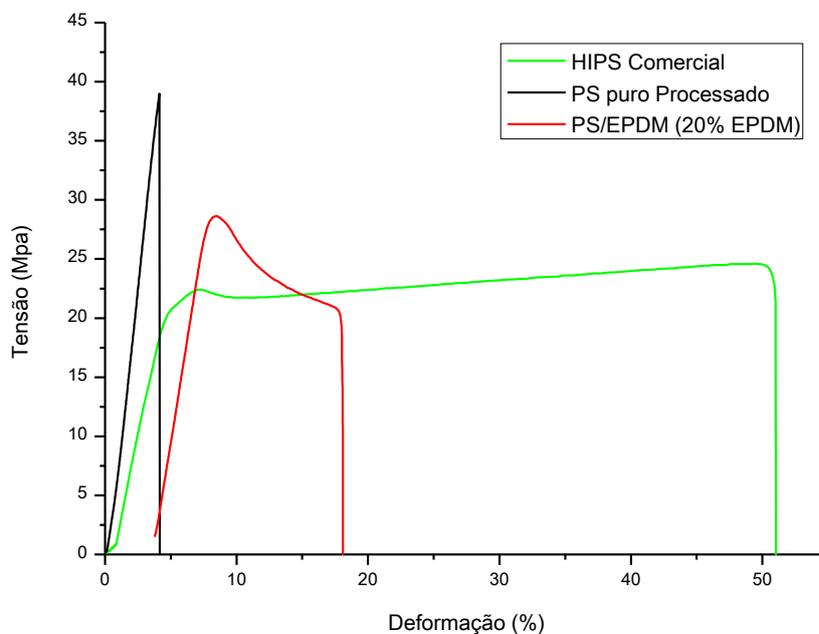


Figura 5.2– Curvas tensão *versus* deformação do PS, HIPS comercial e da mistura PS/EPDM (80/20)

A curva de tensão x deformação do PS puro processado mostrou um comportamento frágil, sem escoamento, com baixo alongamento, porém com elevado valor de resistência à tração. Já a tensão máxima da blenda PS/EPDM 80/20 decresceu em comparação ao polímero puro. Observou-se neste material, um ponto de máximo, seguido de escoamento (□□□). A seguir, a tensão sofreu constante redução sendo que o corpo de prova apresentou uma redução local da seção, formando uma estrição. Na sequência do teste, a zona de estrição se estabilizou, estendendo-se a todo corpo de prova de forma a alcançar uma deformação significativa, até o rompimento do material. Desse modo, a blenda apresentou um valor de deformação na ruptura significativamente maior que o PS, produzindo uma curva tensão x deformação com uma grande área interna, o que confirma a maior capacidade de absorção de energia desse material.

Apesar do aumento no alongamento, a blenda binária PS/EPDM 80/20 não-compatibilizada apresentou uma elasticidade inferior ao HIPS comercial, conforme se pode verificar na Figura 5.2.

5.1.2.2.1. Tensão máxima

Na Figura 5.3 estão representados os valores de resistência à tração determinados para as blendas PS/EPDM.

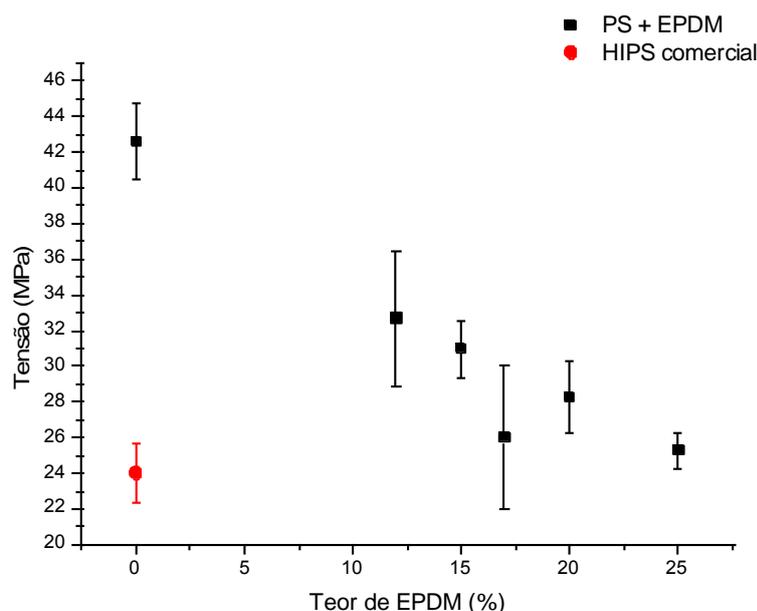


Figura 5.3- Tensão máxima das blendas PS/EPDM

Conforme se pode observar, houve variação significativa em todos os valores de tensão máxima das blendas em relação ao PS puro. Houve um decréscimo na tensão máxima com o aumento do teor de elastômero, comportamento esperado devido à adição de um elastômero à matriz vítrea.

Pode-se verificar, também, que todas as blendas apresentaram tensão máxima superior à do HIPS comercial utilizado como referência.

5.1.2.2.2. Módulo de Young

O Módulo de Young pode ser definido como a inclinação da curva de tensão em função da deformação na região de resposta elástica e está relacionado com a rigidez do material.

A Figura 5.4 representa os resultados de módulo de Young das blendas PS/EPDM.

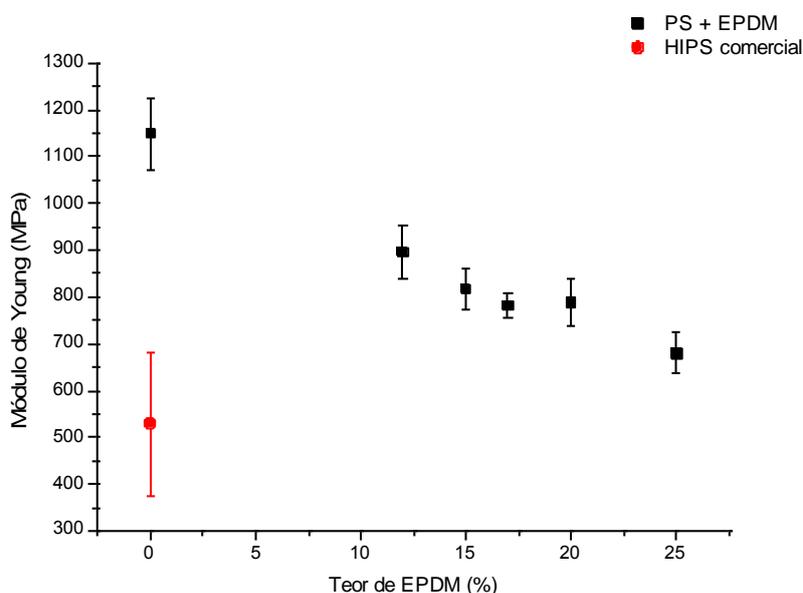


Figura 5.4– Módulo de Young em função do teor de EPDM nas blendas PS/EPDM

Conforme se pode observar, a introdução do EPDM na matriz vítrea do PS levou, dentro da faixa de concentração de EPDM em estudo, à diminuição de seu módulo elástico, porém seu valor continua maior que o do HIPS. O uso de 12% de EPDM proporcionou à blenda uma redução no seu módulo de Young de 22% em comparação ao PS puro, enquanto

que 25% de EPDM reduziu o módulo em 40%. No estudo de Fang¹² com misturas binárias PS/EPDM preparadas por mistura mecânica também foi observada uma diminuição progressiva do módulo de Young com a adição de elastômero.

Para valores de módulo maiores que 10^3 MPa o material é considerado vítreo²⁹, isto indica que em todas as concentrações de elastômero testadas os materiais se comportaram como dúcteis.

5.1.2.2.3. Deformação na ruptura

Deformação na ruptura é a deformação máxima que o material sofre antes da fratura. Conforme a Tabela 5.3, o alongamento na ruptura de todas as composições tenacificadas com EPDM foi superior ao do PS e aumentou com o teor de elastômero utilizado. A mistura contendo 20% de EPDM alcançou o maior valor de alongamento ($16 \pm 5,0\%$), correspondendo a um aumento de 120% na deformação na ruptura em comparação ao PS, o que é comparável ao sistema PS/EPDM preparado por Fang¹².

Entretanto, a deformação na ruptura das blendas binárias PS/EPDM foi muito inferior ao HIPS comercial.

Tabela 5.3- Efeito do teor de EPDM na deformação na ruptura das blendas PS e EPDM e HIPS

% EPDM	Deformação na Ruptura (%)
0	$7,3 \pm 0,8$
12	$8,6 \pm 1,8$
15	$11,2 \pm 4,1$
17	$13,2 \pm 6,3$
20	$16,0 \pm 5,0$
25	$12,2 \pm 5,9$
HIPS	$48,9 \pm 16,0$

Assim, considerando-se os melhores resultados de resistência ao impacto e de alongamento na ruptura, bem como os resultados já descritos na literatura por Fang¹², foi

definida a concentração de 20% de EPDM na blenda com PS como a formulação padrão para avaliação do efeito de SBS e SEBS como agentes de acoplamento.

5.2. BLENDAS PS/SBS E PS/SEBS

Com o objetivo de estudar a influência nas propriedades do PS da adição individual de SBS e SEBS, sem EPDM, foram preparadas e caracterizadas blendas binárias PS/SBS e PS/SEBS.

5.2.1. Resistência ao Impacto

De acordo com a Figura 5.5, a adição de teores variáveis de SBS e SEBS ao PS não produziu um aumento significativo da resistência ao impacto do componente puro, comportamento semelhante ao observado com a adição de EPDM. O maior valor encontrado foi $1,7 \pm 0,4 \text{ KJ/m}^2$, obtido com a blenda PS/SEBS 90/10. Deve-se levar em conta que nestes sistemas o teor de borracha presente é menor do que o teor de copolímero utilizado, pois somente 70% do conteúdo de SBS e SEBS é constituído efetivamente por borracha, sendo o restante poliestireno. Entretanto, é possível sugerir que um aumento no teor dos copolímeros produz uma tendência de aumento da propriedade, embora a dispersão dos resultados seja estatisticamente muito elevada.

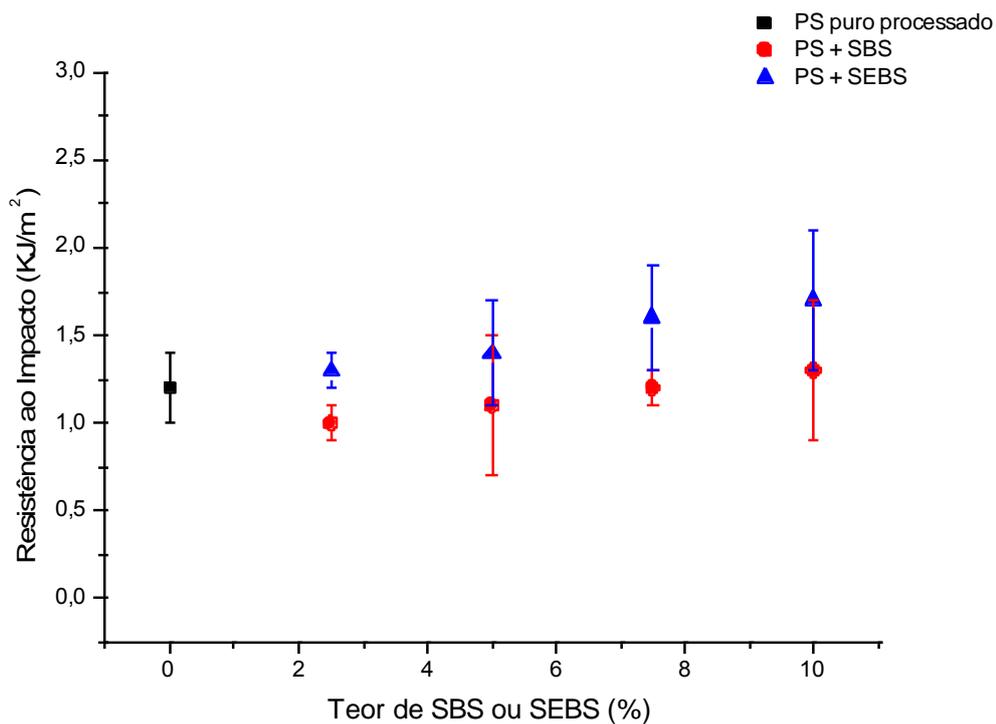


Figura 5.5– Resistência ao impacto das blendas PS/SBS e PS/SEBS

5.2.2. Ensaio de Tração

Comparando-se as curvas de tensão x deformação das blendas PS/SBS e PS/SEBS (90/10) mostradas na Figura 5.6, pode-se verificar que os dois tipos de materiais apresentaram comportamento semelhante à mistura binária PS/EPDM da Figura 5.2. Observou-se um ponto de máximo, seguido de escoamento (σ_E) e redução da tensão até um valor constante. A partir daí os corpos de prova apresentaram uma deformação significativa até o rompimento. Porém, a deformação da blenda PS/SEBS foi bem menor do que as demais.

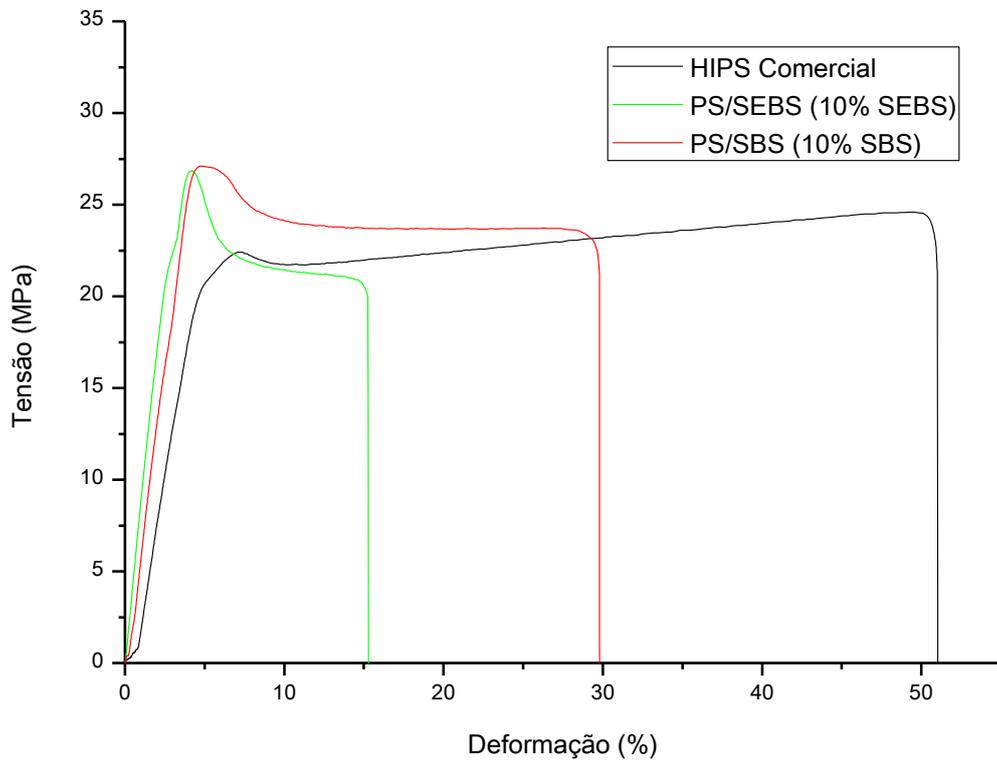


Figura 5.6- Curvas de tensão *versus* deformação do HIPS comercial e das blends PS/SBS e PS/SEBS (90/10)

5.2.2.1. Tensão máxima

Analisando a Figura 5.7, vê-se que as misturas PS/SBS e PS/SEBS mostraram menores valores de tensão que a matriz de PS pura. Esse comportamento reflete a menor resistência mecânica do elastômero adicionado ao PS.

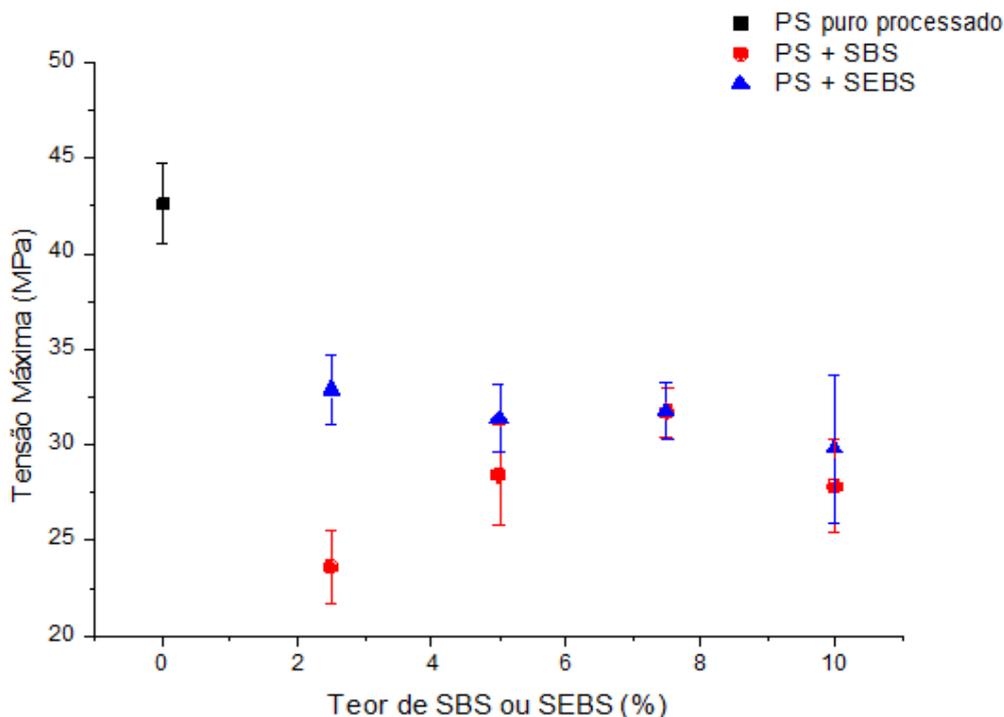


Figura 5.7– Tensão máxima das blendas PS/SBS e PS/SEBS

5.2.2.2. Módulo de Young

Verifica-se segundo a Tabela 5.4 que os dois tipos de misturas apresentaram um comportamento definido quanto aos seus valores de módulo de elasticidade. Os valores de módulo de Young tiveram uma queda com o aumento do teor de elastômero nos materiais em estudo, sendo essa redução mais pronunciada para a blenda PS/SEBS.

5.2.2.3. Deformação na ruptura

Segundo a Tabela 5.5 pode-se verificar que, com exceção das composições contendo 2,5% de SBS e SEBS, as demais apresentaram alongamento na ruptura superior ao PS. Esse comportamento se deve ao SBS e SEBS que, individualmente, se comportam com elastômeros termoplásticos.

Tabela 5.4- Módulo de Young das blendas PS/SBS e PS/SEBS

% SBS na blenda	Módulo de Young (MPa)
0	1150 ± 77
2,5	788 ± 56
5	813 ± 67
7,5	784 ± 30
10	782 ± 29
% SEBS na blenda	
0	1150 ± 77
2,5	810 ± 33
5	786 ± 71
7,5	625 ± 81
10	629 ± 74

Tabela 5.5- Deformação na ruptura das blendas PS/SBS e PS/SEBS

% SBS na blenda	Deformação na Ruptura (%)
0	7,3 ± 0,8
2,5	4,1 ± 0,5
5	12,9 ± 2,9
7,5	17,2 ± 0,2
10	27,6 ± 2,4
% SEBS na blenda	
0	7,3 ± 0,8
2,5	6,7 ± 1,7
5	14 ± 4,2
7,5	20,1 ± 3,2
10	16,1 ± 3,5

De acordo com os resultados apresentados, a adição de teores variáveis de SBS e SEBS ao PS proporcionou modificação nas propriedades mecânicas em estudo, sendo mais pronunciada para a blenda PS/SEBS.

5.3. COMPATIBILIZAÇÃO DAS BLENDA PS/EPDM

Visando o aumento da adesão entre as fases foram adicionados às blendas PS/EPDM 80/20 teores variáveis de dois copolímeros em bloco, SBS e SEBS. Esses compatibilizantes foram selecionados de modo a apresentarem teores similares de PS e massa molecular semelhante entre si. Ambos compatibilizantes têm estrutura em tribloco e são lineares. A eficiência dos copolímeros em bloco na compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis está relacionada com sua capacidade de reduzir a tensão interfacial entre as fases, prevenindo a coalescência das partículas que constituem a fase dispersa e melhorando a adesão entre as fases⁹.

5.3.1. Processamento das Blendas Compatibilizadas

Na Figura 5.8 estão representadas as curvas de torque de algumas misturas ternárias PS/EPDM/SBS e PS/EPDM/SEBS. O comportamento geral é semelhante ao encontrado nas blendas binárias (Figura 5.1), com uma elevação do torque após 2 minutos, devido à introdução dos elastômeros, que é feita após a fusão do PS. Observa-se que os valores dos torques finais das blendas (~15 N.m) apresentam um aumento quando comparados ao PS puro (~7,5 N.m) (veja Figura 5.1). Esse resultado pode ser consequência de uma indicação da ocorrência de processos de entrecruzamento de cadeias, devido às insaturações presentes nas cadeias dos elastômeros.

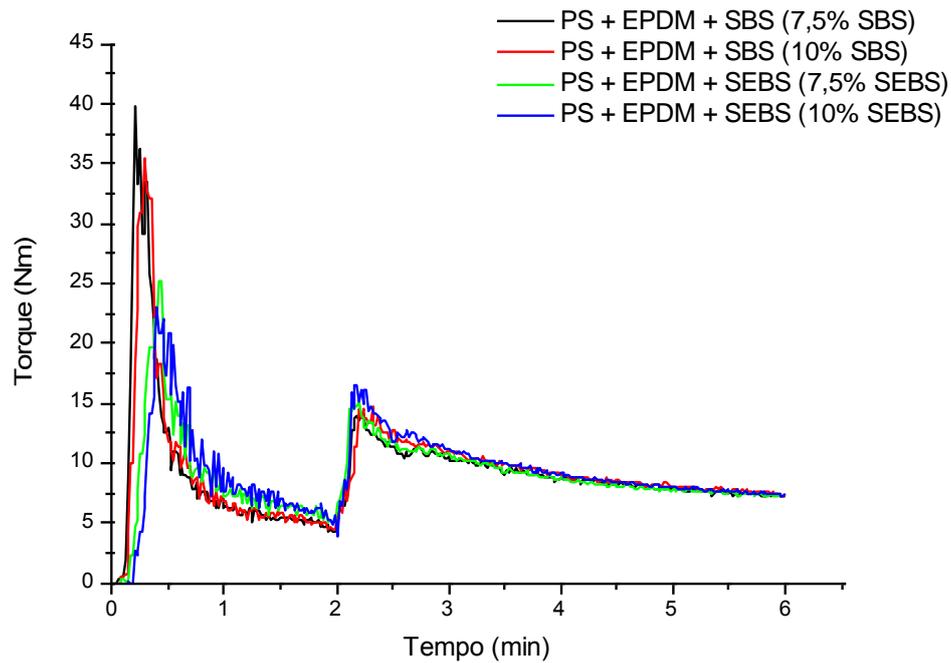


Figura 5.8- Curvas de torque *versus* tempo das blendas compatibilizadas (EPDM: 20%)

5.3.2. Propriedades Mecânicas das Blendas Compatibilizadas

5.3.2.1. Resistência ao impacto

A Figura 5.9 apresenta os valores de resistência ao impacto das blendas PS/EPDM compatibilizadas com SBS e SEBS. Para comparação, são mostrados também os valores de resistência ao impacto das blendas binárias PS/SBS e PS/SEBS.

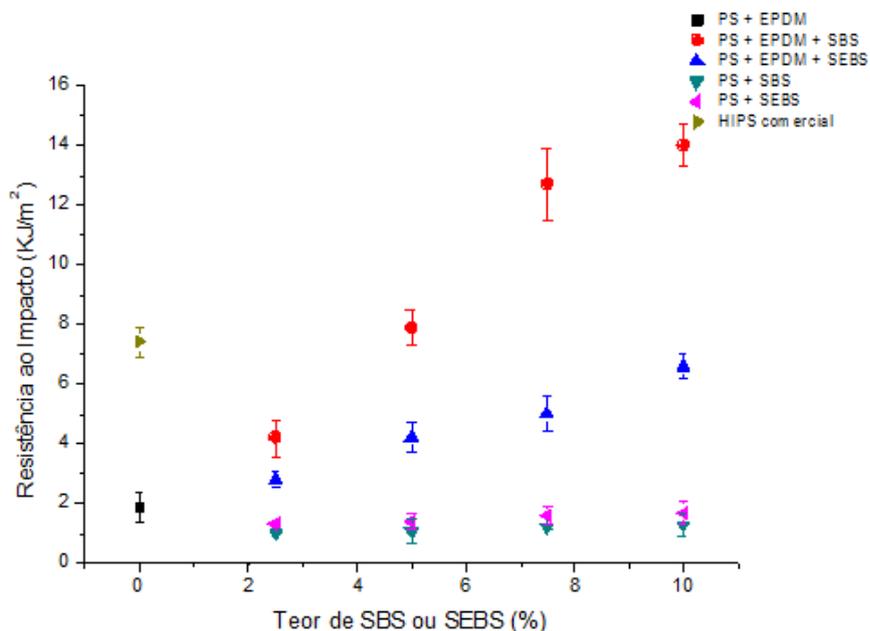


Figura 5.9– Efeito do SBS e do SEBS na resistência ao impacto (EPDM: 20%)

Da análise da Figura 5.9, verifica-se que os valores de resistência ao impacto da blenda PS/EPDM aumentaram substancialmente com a introdução de ambos compatibilizantes (SBS e SEBS), sendo crescente com o aumento do teor de agente compatibilizante. Em todas as concentrações observa-se que a resistência ao impacto das blendas PS/EPDM compatibilizadas com SBS foi mais elevada do que das compatibilizadas com SEBS. Uma explicação para esse aumento da resistência ao impacto, segundo Fang e colaboradores¹², é a possível formação de copolímeros enxertados de PS com o EPDM e o SBS, durante o processo de mistura mecânica. Essas reações de enxertia podem ser determinantes tanto na morfologia quanto nas propriedades de impacto do material. Como ambos compatibilizantes possuem massa molecular semelhante e mesmo teor de estireno, espera-se que o comportamento diferente esteja relacionado com a composição química do bloco central dos copolímeros. Enquanto que no SBS o bloco central é constituído por unidades insaturadas derivadas do butadieno, no SEBS esse bloco central é constituído por unidades hidrogenadas derivadas do butadieno, que são mais semelhantes quimicamente com as cadeias do EPDM, devido à presença de sequências etilênicas em ambas as estruturas, porém apresentam menor teor de insaturações para promover as reações de enxertia. Para a

mistura PS/EPDM/SBS as composições contendo 5% ou mais de SBS apresentaram resistência ao impacto maiores que a do HIPS sendo que o melhor resultado foi obtido para um teor de 10% de SBS ($\sim 14 \text{ KJ/m}^2$), que representa um aumento de 600% com relação à blenda PS/EPDM (80/20), muito superior aos valores encontrados para as blendas binárias PS/EPDM, PS/SBS e PS/SEBS. De acordo com a literatura¹⁰, os compatibilizantes atuam como inibidores do crescimento de microfissuras e fraturas nessas blendas, uma vez que proporcionam uma maior adesão entre as fases vítrea e borrachosa, permitindo maior transferência de energia mecânica sob impacto.

Comparando-se a resistência ao impacto das blendas PS/EPDM/SBS e PS/EPDM/SEBS com as blendas binárias PS/SBS e PS/SEBS fica claro que o efeito do SBS e do SEBS foi efetivamente na interface dos dois componentes principais e não um efeito tenacificante devido à sua natureza elastomérica.

5.3.2.2. Ensaio de tração

Durante os ensaios de tração, todas as blendas compatibilizadas tornaram-se esbranquiçadas na região de estiramento. O fenômeno de esbranquiçamento sob tensão (*stress whitening*) desses materiais durante o processo de deformação indica a ocorrência de processos dilatacionais, tais como a cavitação (ruptura) e microfibrilação²².

5.3.2.2.1. Tensão máxima

Em princípio, foi verificado que os agentes de compatibilização apresentaram um efeito negativo nas propriedades de tração das misturas em relação à blenda não compatibilizada PS/EPDM (80/20) e ao HIPS, efeito que foi mais pronunciado nas blendas compatibilizadas com SBS (Figura 5.10). De acordo com a Figura 5.10, é possível observar que, fazendo uso de SBS, houve um decréscimo de até 22% no valor de tensão máxima, valor que foi encontrado para 10% de SBS. Esse decréscimo nos valores de resistência à tração encontrada nas blendas compatibilizadas com SEBS (7,5 e 10,0%) pode ser indicativo de que este compatibilizante apresente ação interfacial, promovendo adesão entre os componentes da blenda. Assim, pode-se propor que a maior afinidade química entre o bloco de butadieno

hidrogenado do SEBS e as cadeias de EPDM seja o fator diferencial na sua ação compatibilizante, em comparação com o SBS.

O efeito de diminuição da resistência à tração pela adição de SBS e SEBS ao PS já foi verificado nas suas blendas binárias, conforme mostrado na Figura 5.7. Porém, pode-se verificar que a presença do EPDM resultou em uma diminuição mais acentuada da propriedade, provavelmente devido ao maior teor total de elastômeros presentes nos materiais.

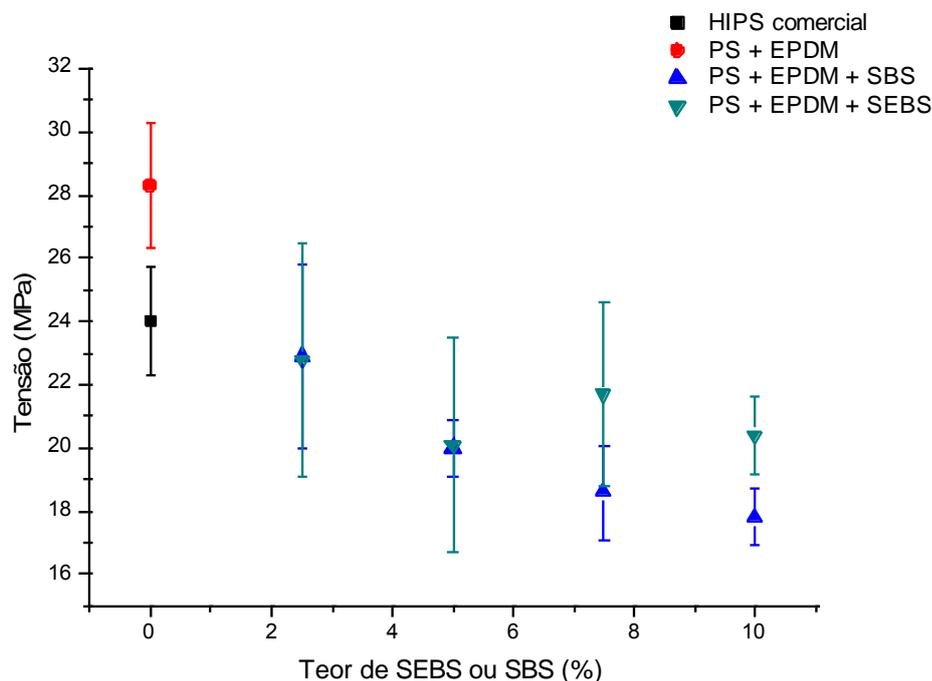


Figura 5.10– Tensão máxima das blendas compatibilizadas (EPDM: 20%)

O PS tenacificado com elastômero, sob a ação de uma tensão, sofre alteração no estado de tensão da fase matricial levando a concentração ou dissipação dessa energia pelas partículas elastoméricas constituintes da fase dispersa. Portanto, quanto menor o valor da tensão apresentada pela mistura durante o ensaio de tração, mais energia foi dissipada pelo material⁷³. O menor valor de tensão apresentado pela blenda compatibilizada com SBS leva a propor uma maior adesão interfacial, necessária para acarretar transferência de tensões no material, o que reduziu a quantidade de energia interfacial no material em estudo. Reações de enxertia podem, da mesma forma, ter exercido alguma influência nas propriedades de tração do material. Postula-se que, durante o processo de mistura as reações de enxertia entre os

radicais livres de PS com as duplas ligações do EPDM e do SBS, formaram copolímeros enxertados, os quais permitiram dissipação de parte dessa energia absorvida levando a diminuição dos valores de tensão nessas blendas compatibilizadas¹².

5.3.2.2.2. Módulo de Young

Conforme se observa na Tabela 5.6 percebe-se uma redução nos valores de módulo elástico para as blendas compatibilizadas com SBS em relação ao da blenda não-compatibilizada. Nessas blendas pode ser observada uma tendência de diminuição do módulo com o teor de SBS. Comportamento semelhante já havia sido observado nas blendas binárias PS/SBS (vide Tabela 5.4), porém com valores de módulo um pouco maiores, devido ao menor teor total de elastômeros presentes.

Entretanto, nas blendas compatibilizadas com SEBS a redução do módulo com o teor de SEBS não ficou clara, pois os resultados indicam uma certa estabilidade no módulo, ao contrário do que foi observado nas blendas binárias PS/SEBS (Tabela 5.4). Esse efeito pode ser, também, relacionado a ação interfacial do SEBS nas blendas PS/EPDM, aumentando a adesão entre as fases e tornando o material mais rígido.

Comparando com o HIPS comercial verificou-se que o módulo das blendas compatibilizadas foi sempre superior.

Tabela 5.6– Módulo de Young das blendas PS/EPDM compatibilizadas (EPDM: 20%)

% de SBS na blenda	Módulo de Young (%)
0	788 ± 51
2,5	744 ± 56
5	711 ± 76
7,5	682 ± 30
10	641 ± 17
% de SEBS na blenda	
0	788 ± 51
2,5	731 ± 36
5	754 ± 56
7,5	608 ± 77
10	784 ± 84

HIPS (Módulo de Young) = 529 ± 153 MPa

5.3.2.3. Deformação na ruptura

A Tabela 5.7 mostra os resultados de deformação na ruptura das blendas compatibilizadas com SBS e SEBS.

Tabela 5.7– Deformação na ruptura das blendas PS/EPDM compatibilizadas (EPDM: 20%)

% de SBS na blenda	Deformação na Ruptura (%)
0	16,0 ± 5,0
2,5	25,5 ± 14,0
5	19,2 ± 12,1
7,5	25,4 ± 13,0
10	19,1 ± 15,0
% de SEBS na blenda	
0	15,0 ± 5,0
2,5	19,3 ± 6,0
5	10,2 ± 3,5
7,5	16,3 ± 3,2
10	22,1 ± 6,5

HIPS (% de deformação) = 48,9 ± 16,0

De acordo com os resultados mostrados, verifica-se que praticamente todas as blendas apresentaram maior alongamento na ruptura em relação à blenda não-compatibilizada. O maior alongamento na ruptura está relacionado a processos de dissipação de energia, tais como o microfibrilamento sob tensão, mecanismo muito frequente em matrizes frágeis como o PS tenacificadas com elastômeros, e microescoamento sob cisalhamento, o qual ocorre em polímeros dúcteis como o PP e ABS^{22,74}. Em geral, nesses sistemas multifásicos esses dois mecanismos atuam em conjunto em uma interação complexa, onde a tensão aplicada nas partículas de borracha pode iniciar tanto um mecanismo quanto o outro, pois a orientação molecular nas zonas de cisalhamento é aproximadamente paralela à tensão aplicada. Como tanto a iniciação quanto a propagação das fibrilas nos processos de microfibrilamento são inibidas pela orientação nessa direção, as bandas de cisalhamento têm o efeito de limitar o crescimento das fibrilas. À medida que o número de bandas de cisalhamento aumenta, o comprimento das fibrilas recém-formadas diminui.

O mecanismo de escoamento por cisalhamento pode ser também uma consequência dos processos de cavitação (geração de poros) muito comuns nos polímeros tenacificados com elastômeros: esses poros podem ocorrer na matriz ou no interior das partículas de borracha devido a uma expansão elástica do precursor da cavidade seguida de escoamento por cisalhamento da matriz. No HIPS em particular, a cavitação ocorre sem o escoamento da matriz poliestirênica¹⁰.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Visando avaliar a morfologia dos sistemas e estabelecer uma relação entre sua estrutura e as propriedades foram feitas análises de MEV das superfícies de fratura após os testes de impacto. Na Figura 5.11 são mostradas as superfícies de fratura por impacto das blendas binárias PS/SBS e PS/SEBS. Pode-se visualizar que os componentes elastoméricos estão bem distribuídos na matriz, formando domínios muito pequenos, representados pelos vazios presentes nas superfícies. Essa morfologia reflete a grande compatibilidade que existe entre o PS e os copolímeros de estireno utilizados. Considerando as dimensões das partículas dispersas, é possível verificar que nenhum deles apresenta partículas com tamanhos na faixa de 2 a 5 μ m, dimensões essas consideradas ideais para que a blenda apresente as melhores propriedades de impacto¹⁰. Essas características morfológicas não contribuíram para a

obtenção de boas propriedades de impacto nas blendas binárias PS/SBS e PS/SEBS, conforme mostrado na Figura 5.5. Pode-se visualizar ainda, nas imagens da Figura 5.11, que a matriz de PS apresentou um comportamento mais dúctil na blenda com SBS do que na blenda com SEBS.

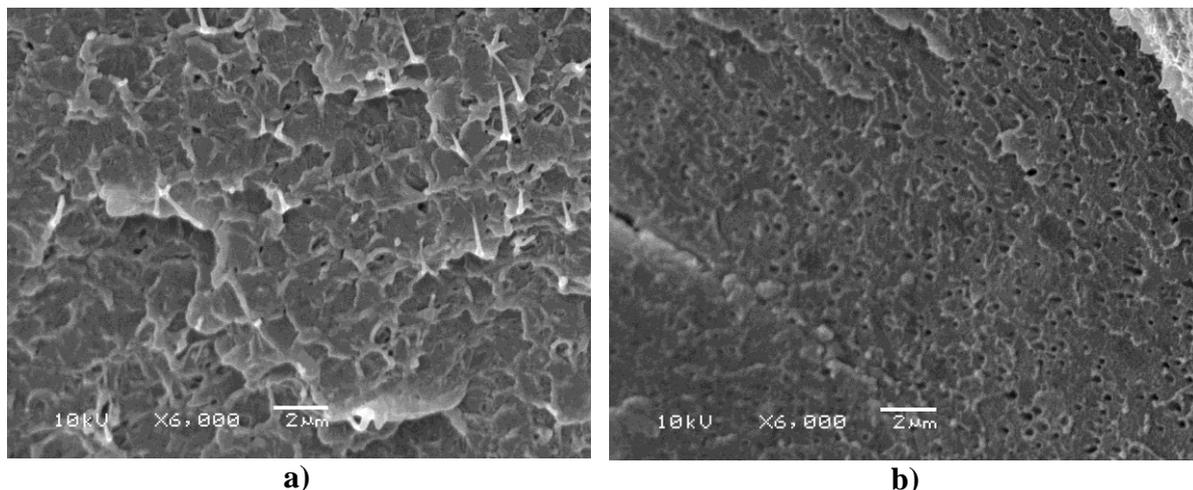


Figura 5.11- Micrografias de MEV das superfícies de fratura pós-impacto das blendas: (a) PS/SBS (90/10); (b) PS/SEBS (90/10). Barra de escala: 2µm.

As micrografias das superfícies de fratura por impacto das blendas PS/EPDM 80/20 não compatibilizada e compatibilizadas com dois teores de SBS e SEBS são mostradas na Figura 5.12 (ampliação de 1000x). A micrografia da superfície de fratura da blenda binária PS/EPDM (80/20) mostra a presença de muitos vazios resultantes do “descolamento” das partículas de elastômero durante o teste de impacto, as quais haviam sido distribuídas na matriz poliestirênica durante a mistura mecânica. A morfologia irregular e as superfícies bem definidas dos vazios indicam a baixa adesão interfacial entre os dois polímeros, mostrando sua incompatibilidade.

Pode-se verificar que os vazios deixados na matriz de PS na blenda não compatibilizada são de tamanhos variados e muitos desses vazios são de maior diâmetro que os vazios visíveis nas blendas compatibilizadas, devido ao aumento da adesão interfacial nas blendas contendo SBS e SEBS. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois quando um compatibilizante é adicionado a uma blenda polimérica incompatível, a fase dispersa tende a apresentar uma redução de tamanho de partícula⁴⁰. O compatibilizante se localiza na interface, aumentando a adesão entre as fases, reduzindo a tensão interfacial e prevenindo a

coalescência entre as partículas da fase minoritária. A diminuição dos tamanhos das partículas dispersas foi provavelmente o fator responsável pelo aumento das propriedades de impacto do material.

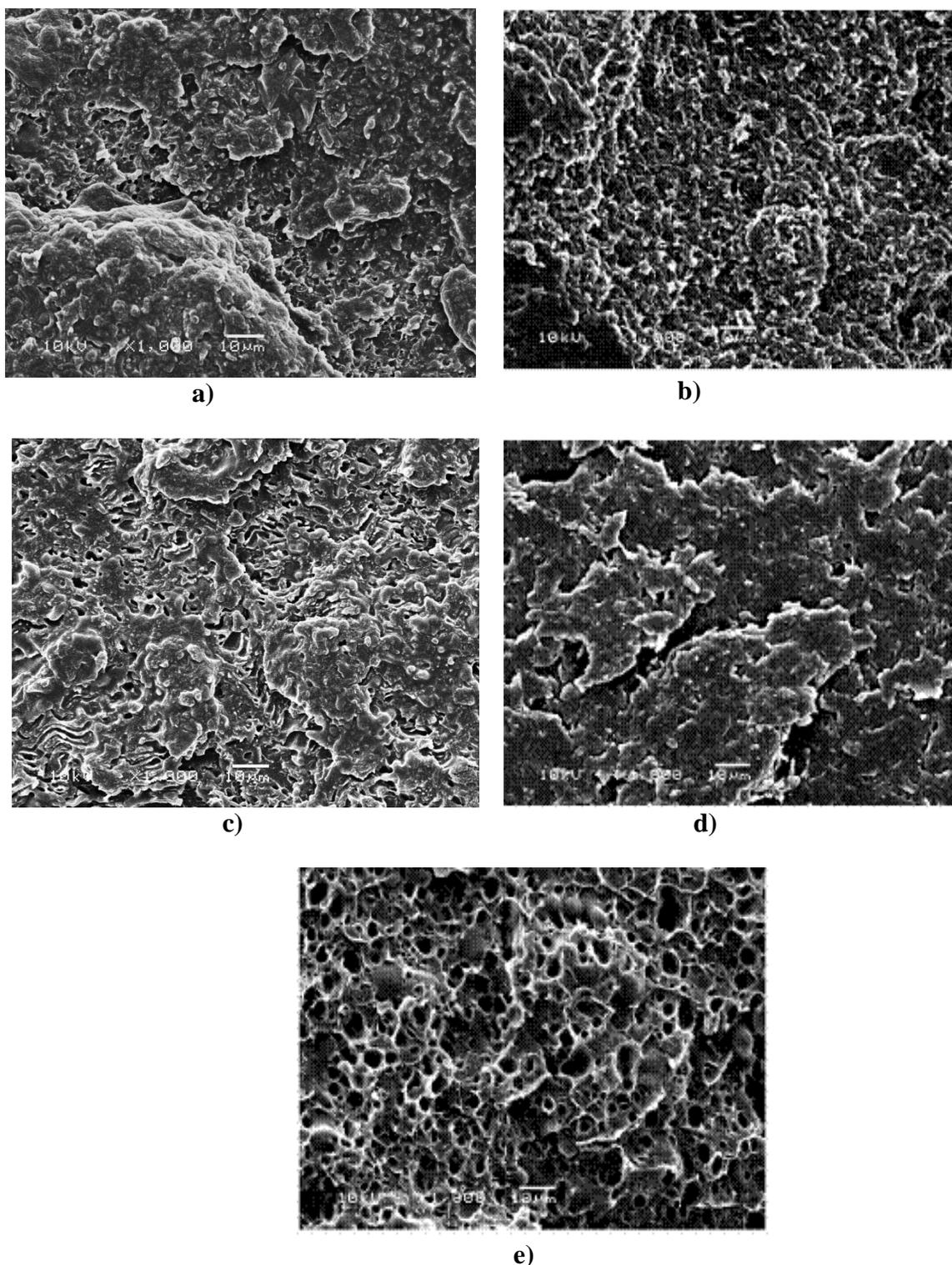


Figura 5.12- Micrografias de MEV das superfícies de fratura pós-impacto das blendas: (a) PS/EPDM/SBS (70/20/5); (b) PS/EPDM/SBS (70/20/10); (c) PS/EPDM/SEBS (75/20/5); (d) PS/EPDM/SEBS (70/20/10) e (e) PS/EPDM (80/20). (Barra de escala: 10µm)

Comparando as blendas com 5 e 10% de compatibilizante pode-se visualizar, em ambos os casos (SBS e SEBS), um aumento na homogeneidade da superfície de fratura, com tamanhos de domínios menores para a maior concentração de compatibilizante, indicando um aumento na compatibilidade. Pode-se afirmar que 5% de compatibilizante é uma concentração inferior à concentração crítica, que representa a saturação da fase dispersa com o compatibilizante⁴⁰, embora não seja possível afirmar que com 10% essa concentração crítica tenha sido atingida. Além disso, o aumento da compatibilidade se refletiu em resistência ao impacto mais elevada nas composições com maior teor dos copolímeros de estireno, tanto com SBS quanto com SEBS.

Analisando as Figuras 5.12b e 5.12d é possível verificar que apenas o sistema compatibilizado com SBS apresenta partículas dispersas com tamanhos na faixa de 2 a 5 μ m, e essa característica morfológica justifica as melhores propriedades de impacto entradas para essa blenda, com um aumento de 600% em comparação à blenda não compatibilizada. Na blenda compatibilizada com 10% de SEBS os domínios elastoméricos foram tão reduzidos que houve perda nas propriedades de impacto. Esse resultado confirma a maior compatibilidade esperada do bloco central do SEBS, contendo polibutadieno hidrogenado, com a fase elastomérica presente na blenda, o EPDM. Componentes mais compatíveis resultam em maior miscibilidade, redução no tamanho dos domínios e, neste caso, menor efeito na resistência ao impacto.

Com o objetivo de avaliar melhor a morfologia das blendas, foram feitas análises das superfícies de fratura frágil da blenda binária PS/EPDM e das blendas compatibilizadas com 10% de SBS e SEBS, as quais foram tratadas com hexano para remoção do EPDM (Figura 5.13). Observa-se para a mistura não-compatibilizada a presença de grandes cavidades esféricas dispersas pela superfície da amostra o que confirma a sua morfologia de fase elastomérica dispersa em uma matriz rígida. As misturas compatibilizadas com SBS e SEBS apresentaram domínios de tamanhos menores, sendo que o menor tamanho de partícula foi encontrado na blenda com SEBS, a qual também apresentou uma textura mais homogênea.

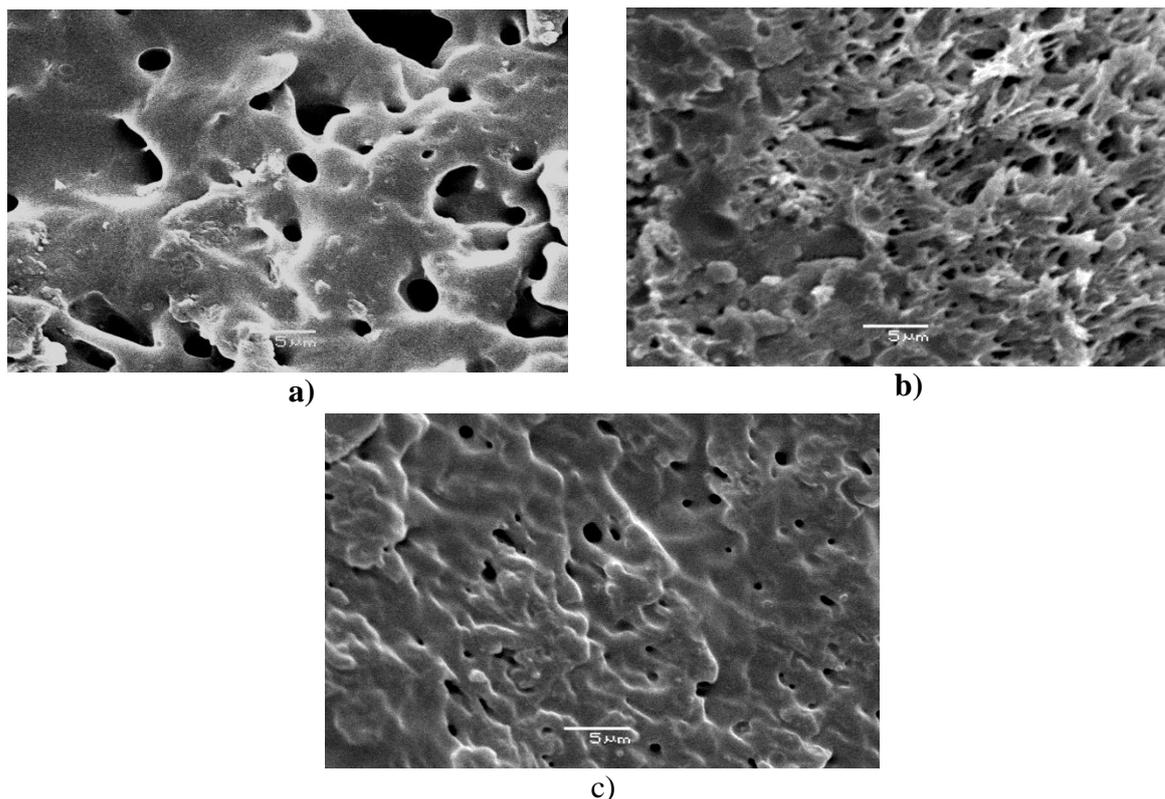


Figura 5.13- Micrografias de MEV das superfícies de fratura pós-impacto das blendas com a fase EPDM extraída: (a) PS/EPDM (80/20); (b) PS/EPDM/SBS (70/20/10); (c) PS/EPDM/SEBS (70/20/10). Barra de escala: 5 μm .

Os menores valores de resistência à tração das blendas compatibilizadas, além da contribuição do maior teor de componentes elastoméricos, podem ser relacionados, também, ao aumento do número de partículas dispersas, de menor tamanho, as quais atuam como irregularidades na matriz polimérica, dificultando a transferência das forças de tração aplicadas.

5.4. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Uma forma de avaliar a miscibilidade de uma blenda é através da análise de suas transições vítreas. Quando uma blenda apresenta transições vítreas idênticas às dos componentes puros significa que essa blenda é imiscível. Em blendas binárias, o deslocamento das transições em relação aos componentes puros, ficando intermediárias às

transições dos mesmos, indica que a blenda é parcialmente miscível, apresentando fases que se constituem de misturas com composições distintas. Quando há apenas uma transição vítrea localizada em temperatura intermediária às dos polímeros puros, a blenda é miscível²⁹. A Figura 5.14 apresenta os termogramas de aquecimento do PS puro processado, do EPDM e das blendas preparadas com eles.

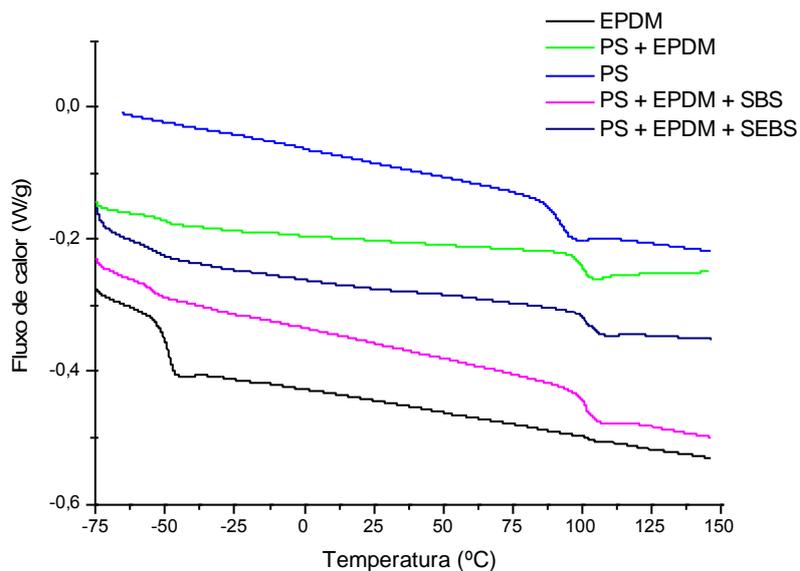


Figura 5.14- Termogramas de aquecimento: PS processado, EPDM, Blendas PS/EPDM (80/20), PS/EPDM/SBS (70/20/10) e PS/EPDM/SEBS (70/20/10)

A curva de DSC para a blenda PS/EPDM mostra dois valores de Tg bem distintos, sendo praticamente idênticos aos dos seus componentes puros, conforme se pode observar na Tabela 5.8, o que caracteriza uma blenda imiscível. Nesse tipo de blenda, os segmentos moleculares estão separados em duas fases distintas (a fase dispersa ou borrachosa e a fase contínua ou vítrea) constituídos pelos componentes individuais.

Nas blendas compatibilizadas com SBS e com SEBS verificou-se um pequeno deslocamento nos valores das Tgs. Entretanto, ao contrário do esperado para o caso de blendas parcialmente miscíveis, as Tgs não ficaram em temperaturas intermediárias às dos componentes puros, porém observou-se o contrário: a Tg do componente elastomérico diminuiu enquanto que a Tg do PS aumentou. A Tabela 5.8 mostra com mais detalhes os valores das Tgs desses materiais em estudo.

Tabela 5.8– Temperaturas de transição vítrea dos polímeros puros e das suas blendas

	Tg - fase elastomérica (°C)	Tg - fase vítrea (°C)
PS puro processado	-	100,2
EPDM	-49,9	-
PS + EPDM	-49,9	99,8
PS + EPDM + SBS	-55,0	104,0
PS + EPDM + SEBS	-53,0	102,0

Deve-se levar em conta, neste trabalho, que as blendas preparadas não são constituídas por dois homopolímeros e, sim, uma combinação de um homopolímero (PS) com um copolímero (EPDM), compatibilizadas por um terceiro componente, também copolímero. Essa combinação de estruturas pode levar a comportamentos diferentes daqueles de blendas binárias de homopolímeros.

A diminuição da Tg de elastômeros em blendas com PP foi constatada por Mulhaupt e colaboradores⁷⁵. Esses autores atribuíram a depressão da Tg do elastômero a tensões internas induzidas durante o resfriamento do material após sua fusão, resultantes de diferenças no coeficiente de contração dos polímeros puros. Esse aumento de tensões se reflete no abaixamento da Tg pois influencia a mobilidade do polímero. Na faixa de temperatura entre a Tg da matriz e da fase dispersa a contração da matriz é menor que a da fase dispersa, ainda no estado líquido viscoso. Se a interação entre as partículas dispersas e a matriz é forte o suficiente para prevenir o seu “descolamento”, isto é, há uma boa adesão entre matriz-fase dispersa, uma tensão termicamente induzida se desenvolve nesta fase, ocorrendo uma dilatação das partículas de elastômero. Essa dilatação provoca um aumento no seu volume livre, o que ocasiona, no final, uma redução da Tg. Dessa forma, pode-se concluir através da observação do deslocamento das Tgs correspondentes às fases elastoméricas das blendas PS/EPDM compatibilizadas com SBS e SEBS que os materiais apresentam maior adesão interfacial entre matriz e a fase dispersa comparativamente à blenda binária PS/EPDM.

Um aumento na Tg do PS em blendas PS/PP foi relatado na literatura⁷⁶. Embora de difícil explicação, os autores propuseram que, para altas concentrações de PS, onde esse constitui a matriz da blenda (como no presente estudo), a presença de pequenos pontos dispersos de PP pode dificultar a relaxação molecular e a mobilidade dos segmentos de cadeia

necessários para o processo de transição vítrea, aumentando a Tg. Outra possibilidade poderia ser a migração de aditivos do PS para a fase PP, os quais perderiam seu efeito plastificante. De qualquer maneira, a explicação para o aumento da Tg do PS nas blendas PS/EPDM compatibilizadas com SBS e SEBS precisaria de um estudo mais aprofundado para sua elucidação.

5.5. ENVELHECIMENTO FOTOQUÍMICO

A mistura de polímeros rígidos com elastômeros resulta em materiais tenazes. Entretanto, como muitos elastômeros são insaturados, isto confere baixa estabilidade térmica e foto-oxidativa às blendas. A Figura 5.15 apresenta os resultados de envelhecimento artificial do HIPS e das blendas compatibilizadas e não-compatibilizadas. Pode-se verificar que o HIPS apresentou os maiores índices de amarelamento. O HIPS, por possuir alto teor de insaturações no seu segmento polibutadiênico, é pouco resistente a agressões fotoquímicas. As duplas ligações existentes no PB do HIPS são destruídas pela radiação UV da câmara fotoquímica, havendo a formação de radicais livres, os quais induzem a diversas reações de oxidação no material, com formação de compostos carbonilados, manifestando a coloração amarelada. No caso do PS tenacificado com EPDM, verificou-se um menor índice de amarelamento, provavelmente devido ao menor grau de insaturação do componente elastomérico⁵⁴, apesar do teor de elastômero mais elevado na mistura mecânica que foi preparada no laboratório..

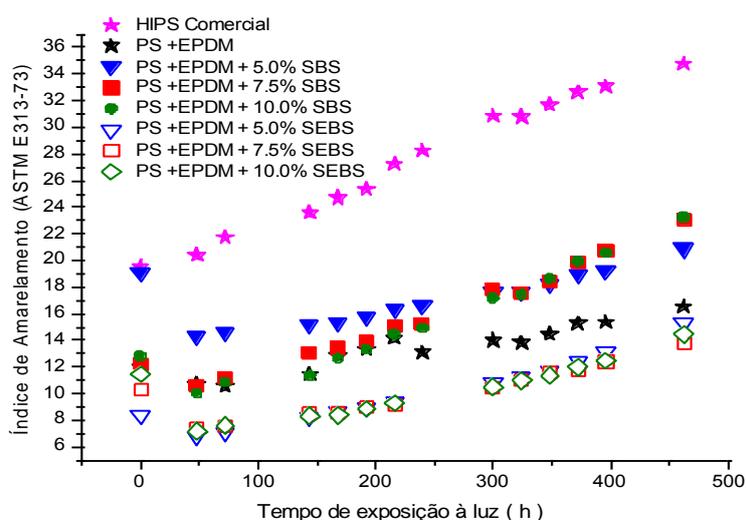


Figura 5.15- Variação do índice de amarelamento do HIPS e das blendas em função do tempo de exposição

Nas blendas compatibilizadas verificou-se que aquelas contendo SBS tiveram índices de amarelamento superiores à blenda binária PS/EPDM. Como o SBS possui duplas ligações em seu bloco butadiênico, a facilidade de oxidação desses segmentos, com consequente formação de compostos oxigenados, resultou em piores propriedades de resistência fotoquímica. De modo contrário, a adição de SEBS como compatibilizante produziu as melhores propriedades de resistência fotoquímica, superiores às da blenda não compatibilizada. Isso se deve ao fato de que o segmento elastomérico central do SEBS deriva de um bloco butadiênico que foi hidrogenado, diminuindo seu teor de insaturações e, portanto, diminuindo o número de sítios sensíveis ao ataque fotoquímico.

Conclui-se, assim, que a preparação de blendas de PS e EPDM compatibilizadas com SBS ou SEBS é uma excelente alternativa para substituir o HIPS comercial, permitindo a obtenção de novos materiais com boa resistência ao impacto e maior resistência à radiação eletromagnética, possibilitando o uso desses materiais em uma maior faixa de aplicações.

5.6. UTILIZAÇÃO DE PLANEJAMENTO FATORIAL PARA AVALIAÇÃO DE BLENDS PS/EPDM COMPATIBILIZADAS COM SBS

Visando avaliar estatisticamente o efeito das concentrações de EPDM e SBS sobre as propriedades das blendas PS/EPDM/SBS foi realizado um conjunto de experimentos utilizando um planejamento fatorial, num total de 9 experimentos. Na Tabela 5.9 encontra-se a descrição de cada experimento e os resultados obtidos.

Tabela 5.9- Descrição dos experimentos e propriedades dos produtos obtidos

Ordem do ensaio	Código	EPDM (%)	SBS (%)	Resistência ao Impacto (KJ/m ²)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
3	F1	0	-	7,5 ± 0,9	26,9 ± 2,4	44,7 ± 12	627 ± 78
7	F2	+	-	8,1 ± 0,6	27,2 ± 0,8	44,2 ± 7,0	599 ± 191
9	F3	-	-	7,0 ± 0,7	27,2 ± 2,7	25,7 ± 9,7	640 ± 93
4	F4	0	0	12,2 ± 1,5	23,2 ± 2,0	35,4 ± 16,2	548 ± 87
1	F5	+	0	14,5 ± 0,9	24,0 ± 0,9	32,7 ± 3,0	518 ± 44
8	F6	-	0	10,7 ± 1,4	27,0 ± 0,4	33,4 ± 7,2	687 ± 36
5	F7	0	+	21,4 ± 1,1	24,8 ± 0,5	44,3 ± 1,8	619 ± 72
6	F8	+	+	21,5 ± 0,9	22,6 ± 1,4	49,6 ± 15,6	569 ± 42
2	F9	-	+	15,8 ± 1,5	21,8 ± 12,1	29,1 ± 22,6	631 ± 41

Nível baixo (-) : [EPDM] = 15% e [SBS] = 5%

Nível médio (0) : [EPDM] = 18% e [SBS] = 7,5%

Nível alto (+) : [EPDM] = 21% e [SBS] = 10%

Na Figura 5.16 estão ilustrados os efeitos principais e a interação de segunda ordem das variáveis estudadas (concentrações de EPDM e SBS) sobre as propriedades de impacto e a tensão máxima.

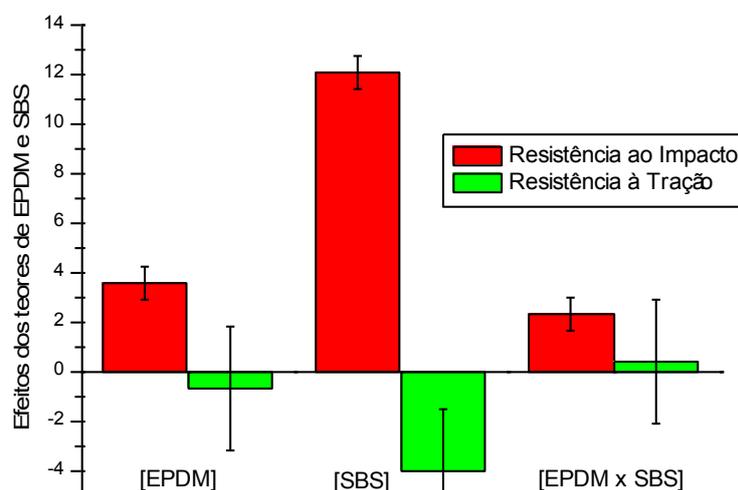


Figura 5.16- Efeitos principais e interação de segunda ordem das variáveis concentração de EPDM e de SBS sobre a resistência ao impacto e a tensão máxima

O erro padrão do efeito foi calculado, conforme proposto por Barros⁷⁷, como a raiz quadrada da média das variâncias das respostas dividida por 3 (em razão de terem sido feitas três medidas para cada nível em estudo). De modo a haver relevância estatística, o módulo do efeito da variável analisada deve ser maior que o erro padrão medido. Um efeito positivo significa que o aumento da variável analisada é diretamente proporcional ao aumento da propriedade. Um efeito negativo significa que o aumento da variável analisada produz uma diminuição na propriedade. Assim, verificou-se que, aumentando a concentração de EPDM e SBS na mistura, a resistência ao impacto aumentou. O efeito da concentração de SBS foi estatisticamente muito significativo no aumento da propriedade de impacto, isto é, foi o fator mais importante. Isso se deve ao seu papel como compatibilizante, ajudando a reduzir o tamanho dos domínios da fase dispersa e a promover uma maior adesão entre as fases da blenda, permitindo assim uma melhoria na transferência de energia sob impacto. Além disso, o próprio compatibilizante pode aumentar a resistência ao impacto, pelo fato de ser, também, um elastômero. Já o efeito do aumento no teor de EPDM foi menos significativo mas também foi positivo, mostrando que dentro da faixa empregada (de 15 a 21%) um aumento na sua concentração melhora as propriedades de impacto. Da mesma maneira, a combinação das duas variáveis, representada através do efeito secundário positivo mostrou o sinergismo que existe entre os dois fatores, onde a presença do compatibilizante melhora as propriedades de impacto atribuídas pelo componente elastomérico da blenda. A sinergia existe devido às interações entre os segmentos do compatibilizante e os componentes da blenda, por meio de enovelamentos de cadeia.

O efeito da concentração de SBS sobre os valores de resistência à tração foi estatisticamente o mais significativo na redução da tensão das blendas, tendência esta observada com relação aos resultados apresentados até o momento nesse trabalho. A adição do agente compatibilizante SBS às misturas PS/EPDM acarretou uma redução na tensão interfacial da blenda devido a maior adesão interfacial alcançada pela blenda. Maior adesão, maior transferência de tensões no material com consequente dissipação de energia.

Na Figura 5.17 estão ilustrados os efeitos principais e de interação das variáveis concentração de EPDM e SBS sobre o módulo elástico e a deformação na ruptura. Os resultados da análise estatística mostram que, tanto a concentração de EPDM quanto a de SEBS, exercem um efeito negativo sobre o módulo das blendas, ou seja, uma redução no módulo ocorre quando essas duas concentrações aumentam. Isso se deve à menor rigidez desses componentes em comparação com a matriz de PS. O efeito foi mais pronunciado para

o EPDM. Como esperado, com o aumento do teor de elastômero na blenda, o material tenacificado deformou-se em tensões menores, proporcionando a redução no módulo de Young. O efeito da interação entre os dois componentes sobre o módulo foi o menos significativo.

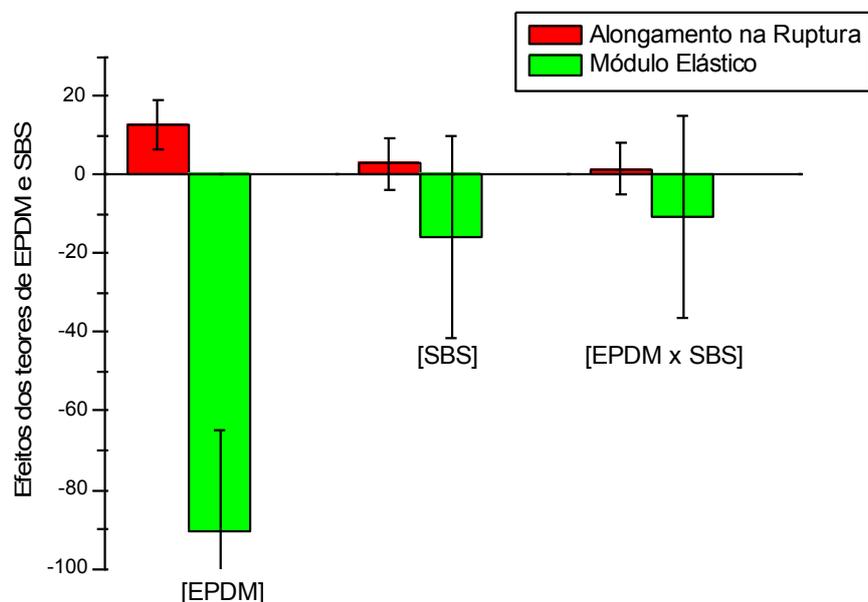


Figura 5.17- Efeitos principais e interação de segunda ordem das variáveis concentração de EPDM e SBS sobre o módulo de Young e a deformação na ruptura

Considerando a deformação na ruptura, percebe-se que um aumento na concentração de EPDM levou a um maior alongamento do material, sendo este efeito o mais significativo e o único estatisticamente importante na faixa de concentrações utilizadas.

5.7. BLENDA INJETADAS A 180°C

Com o objetivo de tentar melhorar as propriedades das blendas e avaliar o efeito de menores concentrações de EPDM e diferentes razões EPDM/compatibilizante, foram preparados novos conjuntos de experimentos, cujos produtos foram injetados em uma temperatura mais baixa, de 180°C.

5.7.1. Blendas PS/EPDM Injetadas a 180°C

Inicialmente foi preparado um conjunto de blendas binárias PS/EPDM com menores teores de elastômero, as quais foram injetadas na temperatura mais baixa (180°C), conforme Tabela 5.10.

Tabela 5.10– Propriedades mecânicas das blendas binárias injetadas a 180°C

% EPDM	Resistência ao Impacto (KJ/m²)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
0	1,3 ± 0,1	56,1 ± 3,0	1081 ± 27	7,4 ± 0,8
5	1,7 ± 0,2	46,7 ± 1,8	1086 ± 57	10,6 ± 6,3
10	1,8 ± 0,2	33,9 ± 5,6	1269 ± 103	7,9 ± 2,1

Comparando os valores de resistência ao impacto das blendas com menores teores de EPDM e injetadas em uma temperatura mais baixa com os valores obtidos anteriormente (Tabela 5.1) pode-se verificar que esses valores ficaram muito próximos aos da blenda com 20% de EPDM, injetada a 230°C. Essa pequena melhoria na propriedade pode estar associada à menor degradação do material nessa temperatura de injeção, embora não represente um ganho importante na resistência ao impacto.

Com relação à tensão máxima, o PS sem EPDM e a blenda com 5% de EPDM, injetados a 180°C, apresentaram maior resistência à tração do que o PS injetado a 230°C (42,6 ± 2,1 MPa), comprovando que o processamento na temperatura mais baixa leva à menor deterioração das propriedades. Porém a blenda preparada com 10% de EPDM, injetada a 180°C, apresentou tensão máxima muito próxima à da blenda com 12% de EPDM, injetada a 230°C (32,7 ± 3,8 MPa).

Os valores dos módulos de elasticidade e de alongamento na ruptura não apresentaram diferenças significativas com relação aos valores obtidos com a injeção a 230°C.

5.7.2. Blendas PS/EPDM Compatibilizadas Injetadas a 180°C

Considerando-se que as blendas PS/EPDM contendo 10% de EPDM, injetadas a 180°C, apresentaram resistência ao impacto semelhante às blendas contendo 20% de EPDM, injetadas a 230°C, definiu-se a concentração de 10% de EPDM como a concentração de referência para a preparação de blendas compatibilizadas, injetadas a 180°C. Como compatibilizante foi utilizado o SBS, por ter esse apresentado os melhores resultados de resistência ao impacto nos experimentos anteriores. Na Tabela 5.11 estão representadas as composições e propriedades dessas blendas.

Tabela 5.11– Efeito do SBS nas propriedades das blendas PS/EPDM/SBS injetadas a 180°C mantendo o teor de EPDM em 10%

% SBS	Resistência ao Impacto (KJ/m²)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
0	1,8 ± 0,2	33,9 ± 5,6	1130 ± 146	7,9 ± 2,1
2,5	3,5 ± 0,3	9,2 ± 0,8	1199 ± 98	42,0 ± 3,1
5	4,4 ± 0,5	8,8 ± 1,8	998 ± 80	30,6 ± 6,7
7,5	4,7 ± 1,0	8,7 ± 1,9	936 ± 91	33,5 ± 8,0
10	4,9 ± 0,5	8,3 ± 1,4	903 ± 72	41,4 ± 12,1

Pode-se verificar que os valores de resistência ao impacto dessas misturas aumentaram com a introdução do agente compatibilizante, porém o maior valor encontrado (4,9 KJ/m²) foi muito inferior ao valor de 13,9 KJ/m² encontrado para a blenda contendo 20% de EPDM e 10% de SBS, injetada a 230°C (vide Figura 5.9).

Conforme esperado, a tensão máxima e o módulo de Young das blendas ternárias injetadas a 180°C diminuíram com o aumento do teor de elastômero. O alongamento na ruptura aumentou em todas as composições. Comparando com os valores encontrados para as blendas injetadas a 230°C, com 20% de EPDM (Figura 5.10 e Tabelas 5.6 e 5.7), verifica-se que houve perda na tensão máxima e ganho no módulo. Maior deformação na ruptura foi alcançada, mesmo com menor teor de elastômero presente (EPDM).

Visando eliminar o efeito da variável “teor total de elastômeros” sobre as propriedades das blendas foi preparado um conjunto de experimentos, em que a soma das concentrações de

EPDM e SBS fosse mantido constante. Os produtos foram injetados a 180°C. As composições e propriedades dos produtos obtidos estão representados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12– Propriedades mecânicas das blendas PS/EPDM/SBS com teor total de elastômero constante, injetadas a 180°C

% EPDM	% SBS	Resistência ao Impacto (KJ/m ²)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Young (%)	Deformação na Ruptura (%)
5	15	4,7 ± 0,4	7,2 ± 1,3	879 ± 27	45,8 ± 7,6
10	10	4,9 ± 0,5	8,3 ± 1,4	903 ± 72	41,4 ± 12,0
15	5	5,9 ± 0,6	8,0 ± 0,7	913 ± 84	34,0 ± 6,9

Analisando-se os dados mostrados na Tabela 5.12 pode-se verificar que a resistência ao impacto aumenta com o teor de EPDM, e diminui com o teor de SBS. As duas blendas com concentrações menores de EPDM apresentaram resistência ao impacto muito próximas entre si, podendo indicar a ocorrência de uma saturação da interface nessa concentração de agente emulsificante. Entretanto, o maior valor de resistência ao impacto obtido foi muito inferior aos obtidos nas blendas com 20% de EPDM, injetadas a 230°C.

O módulo de Young aumentou com o teor de EPDM. O comportamento da deformação na ruptura seguiu uma tendência inversa, enquanto que a tensão máxima não apresentou uma tendência definida.

5.7.3. Morfologia das blendas injetadas a 180°C

As superfícies pós-impacto de blendas injetadas a 180°C foram analisadas por MEV. As imagens estão representadas na Figura 5.18. Pode-se verificar que todas as blendas apresentaram uma boa distribuição do componente elastomérico na matriz de PS, sendo que a blenda binária PSEPDM 90/10 mostrou vazios com superfícies bem definidas, resultantes do descolamento das partículas do elastômero durante o teste de impacto, como resultado da baixa adesão interfacial. Nas imagens das blendas compatibilizadas com 2,5 e 10% de SBS as superfícies mostraram textura mais homogênea, com menores domínios de elastômero. Aparentemente esses domínios apresentaram diâmetros muito pequenos e, por isso, as propriedades de impacto das blendas compatibilizadas não foram muito elevadas, tendo

aumentado de $1,8 \text{ kJ/m}^2$ para a blenda PS/EPDM 90/10 para $3,5$ e $4,9 \text{ kJ/m}^2$ quando compatibilizada com 2,5 e 10% de SBS, respectivamente.

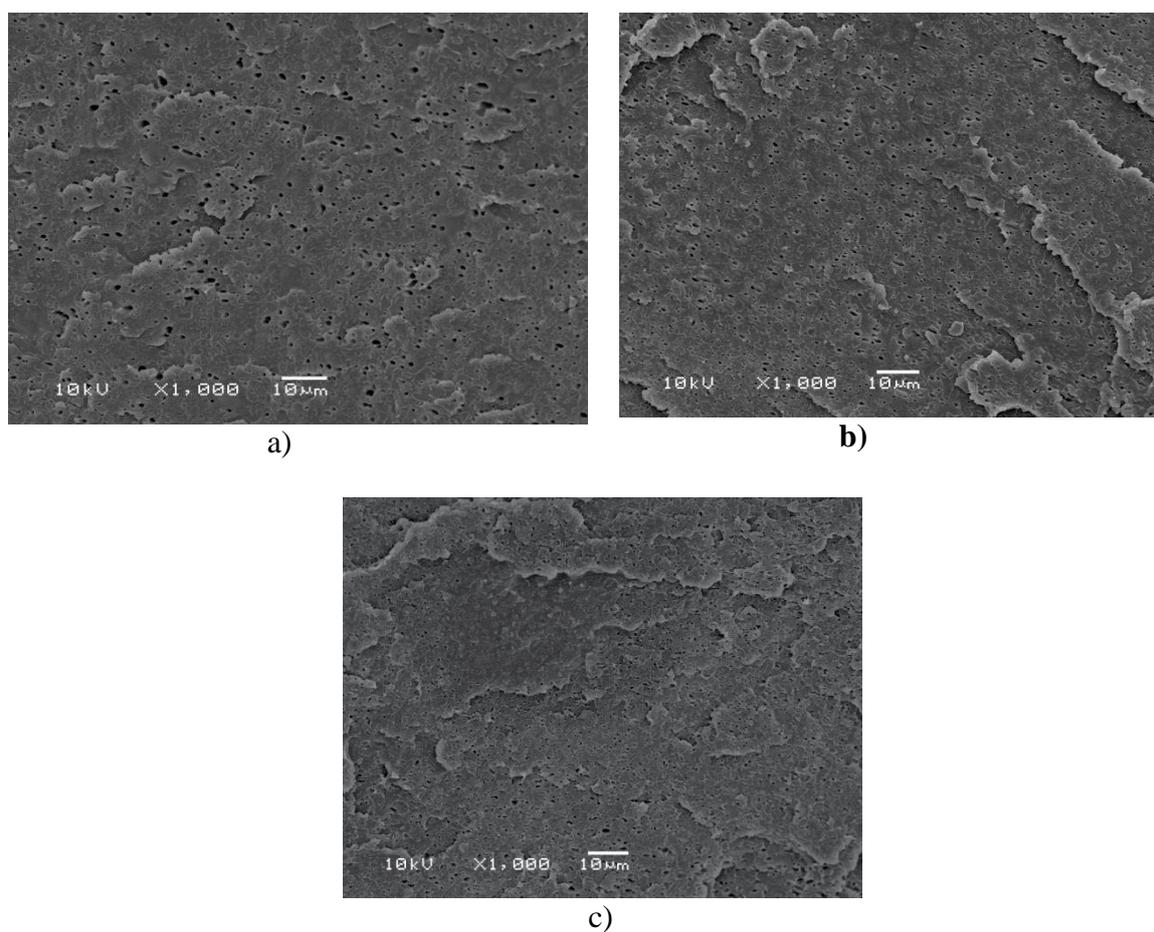


Figura 5.18- Micrografias de MEV das superfícies de fratura pós-impacto das blendas: a) PS/EPDM (90/10); b) PS/EPDM/SBS (87,5/10/2,5); c) PS/EPDM/SBS (80/10/10). Barra de escala: $10 \mu\text{m}$.

Assim, pode-se concluir que a redução da temperatura de injeção, juntamente com a redução do teor de EPDM, não melhorou as propriedades das blendas conforme era esperado.

6. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostraram que a utilização de EPDM como agente de tenacificação para o PS, na presença de agentes de compatibilização, torna possível a obtenção de materiais com resistência fotoquímica superior ao HIPS comercial e com bom balanço de propriedades de impacto e de resistência à tração.

Na ausência de compatibilizantes, a blenda PS/EPDM 80/20 apresentou o melhor conjunto de propriedades. A utilização de SBS e SEBS como agentes de compatibilização nessas blendas produziu mudanças significativas:

- aumento na resistência ao impacto, aumento na deformação na ruptura e redução da resistência à tração diminuição considerável no tamanho das partículas dispersas;
- deslocamento nas temperaturas de transição vítrea.

A blenda PS/EPDM/SBS 70/20/10 apresentou ~600% e 90% de aumento na resistência ao impacto em comparação à blenda PS/EPDM 80/20 e ao HIPS comercial, respectivamente.

Todas as blendas PS/EPDM, compatibilizadas ou não, apresentaram menor índice de amarelamento quando submetidas à radiação ultravioleta, em comparação ao HIPS comercial. Esse comportamento foi atribuído ao menor teor de insaturações nos componentes elastoméricos do EPDM relativamente ao polibutadieno presente no HIPS.

A adição de SEBS às blendas PS/EPDM produziu os materiais com a maior resistência à radiação, enquanto que a adição de SBS produziu os melhores resultados de resistência ao impacto e resistência mecânica.

A utilização de diferentes temperaturas de injeção mostrou que temperaturas mais baixas produzem blendas com partículas dispersas de menor tamanho, provavelmente devido ao maior cisalhamento. O tamanho das partículas dispersas é importante para as propriedades de impacto.

A análise estatística por planejamento fatorial mostrou que o teor de SBS é o mais significativo na definição da resistência ao impacto e resistência à tração, enquanto que o teor de EPDM exerce o efeito mais significativo na deformação na ruptura e módulo elástico das blendas PS/EPDM/SBS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Munaro, M.; *Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico*. Tese de Doutorado, PIPE, UFPR, 2007
- 2 Melo da Costa, M. P.; *Estudo da tenacificação do poliestireno com elastômeros butadiênicos*. Dissertação de Mestrado, PPGQ, UERJ, 2009
- 3 Fried, J.; *Polymer Science and Technology*; Prentice Hall PTR: New Jersey, 1995, p. 251
- 4 Paul, D. R.; *Background and perspective-polymer blends*; Academic Press, New York, 1978, p. 1-2
- 5 L. Akcelrud; *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*; Editora Manole: Barueri, 2007
- 6 Hage, J.; Pessan, L. A.; *Blendas poliméricas: apostila do curso de aperfeiçoamento em plásticos*. São Carlos: 2002
- 7 Mark, H. F.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley: New York, 2003, p. 247
- 8 Melo de, J. A.T.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2000**, *10*, 82
- 9 P. P. Cigana; B. D. Favis; R. Jerome.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1691
- 10 Grassi, G. V.; Forte, C. M. M.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2001**, *11*, 158
- 11 Lourenço, E.; Felisberti, M. I.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3617
- 12 Fang, Z.; *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 743
- 13 Odian, G.; *Principles of Polymerization*. John Wiley: New Jersey, 2004, p. 9
- 14 Baltá-Calleja, F. J.; Cagiao, M. E.; Adhikari, R.; Michler, G. H.; *Polymer*. **2004**, *45*, 247
- 15 Welsh, G. C.; *Modern Styrenic Polymers. Polystyrene and Styrenic Copolymers*. John Wiley: New York, 2003, p. 233
- 16 Mark, H. F.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley: New York, 2003, p. 256
- 17 Rovere, J.; Correa, C. A.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2008**, *18*, 12
- 18 Dear, J. P. ; *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 891
- 19 Morales, G.; Leon, R. D.; *Polym. Eng. Sci.* **2006**, *46*, 1333
- 20 Leal, J. P.; Asua, J. M.; *Polymer* **2009**, *50*, 68
- 21 Zhang, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 381
- 22 Bucknall, C. B.; *Deformation Mechanism in Rubber Toughened Polymers*. John Wiley: New York, 2000, p. 83

- 23 Bordin, F. C.; *Compatibilização interfacial reativa e não-reativa na tenacificação de blendas de PS/SEBS*. Dissertação Mestrado, PPG-CEM, UFSCAR, 1997
- 24 Alfamaj, A.; Nauman, E. B.; *Polymer*. **2004**, *45*, 8435
- 25 Okamoto, Y.; *Macromolecules*. **1991**, *24*, 5639
- 26 Noshay, A.; Mc Grath, J.E.; *Block Copolymers – Overview and Critical Survey*; Academic Press: New York, 1977
- 27 Dompas, D.; *Polymer*. **1994**, *35*, 4743
- 28 Ultracki, L. A.; *Introduction to Polymer Alloys and Blends*. Hanser Publishers: New York, 1990
- 29 Olabisi, O.; *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press: New York, 1979
- 30 Randojic, G.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 335
- 31 Wu., S.; *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 342
- 32 Soares, B.G.; *Polímeros Ciência e Tecnologia*. **2007**, *12*, 136
- 33 Thomas, S.; Joseph, S.; *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 115
- 34 Lorenzo, M. L. D.; Frigione, M.J.; *J. Polym. Eng.* **1997**, *17*, 429
- 35 Mark, H. F.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley: New York, 2005
- 36 Holden, G.; *Thermoplastics Elastomers*. Hanser Publishers: Munique, 1987, p. 573
- 37 Payne, M. T.; Rader, C. P.; *Elastomer Technology Handbook*. CRC Press: Boca Raton, 1993, p. 557
- 38 Felisberti, M. I.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 546
- 39 Paul, D.R.; Barlow, J.W. ; *J. Macromol. Sci.* **1980**, *18*, 109
- 40 Favis, D.; Matos, M.; *Polymer* **1995**, *36*, 3899
- 41 Favis, D.; Cigana, P.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 4163
- 42 Jo, W.H.; Hong, B. K. ; *Polymer* **2000**, *41*, 2069
- 43 Favis, D.; Cigana, P.; *Polymer*. **1998**, *39*, 3373
- 44 Horák, Z.; Fort, V.; *Polymer* **1996**, *37*, 65
- 45 Karpeles, R.; *EPDM Rubber and Technology*. Marcel Decker: NewYork, 2001, p. 845
- 46 Laroca, N. M.; Hage, E. ; *Polymer*. **2004**, *45*, 5265
- 47 Morton, M.; *Rubber Technology*. Van Nostrand: New York, 1989
- 48 Van Strate, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley: New York, 1986, p. 522
- 49 Borely, D. *Estudo comparativo da degradação de PS de alto impacto envelhecimento natural e artificial*. Dissertação Mestrado, Escola Politécnica de São Paulo, 2002

- 50 Foldes, E.; Lohmeijer, J.; *Degradation and Stability*, **1999**, 66, 31
- 51 Zweifel, H.; *Plastics Additives Handbook*. Hanser Gardner Publications: Munique, 2000
- 52 Justino, M. C.; *Remediação do processo de embranquecimento de peças injetadas de PP*, Tese de Doutorado, Unicamp, PPGQ, 2006
- 53 Waldmer, W. R.; *Interação entre processos degradativos na blenda de PP e PS compatibilizadas com SBS*. Tese de Doutorado, Unicamp, PPGQ, 2006
- 54 Lourenço, E.; *Síntese e Caracterização de Poliestireno de Alto Impacto à base de elastômeros saturados de EPDM*. Tese de Doutorado, PPGQ, Unicamp, 2007
- 55 Felisberti, M. I.; Lourenço, E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 110, 1804
- 56 Felisberti, M. I.; Lourenço, E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106, 3617
- 57 Felisberti, M. I.; Lourenço, E.; *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 2632
- 58 Shaw, R.; Singh, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 40, 685
- 59 Shaw, R.; Singh, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 40, 693
- 60 Shaw, R.; Singh, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 40, 701
- 61 Artus, K.; Al – Malaika, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69, 1933
- 62 Crevecoeur, L.; Lemstra, H. J.; *Polymer* **1995**, 36, 753
- 63 Guo, S.; Li, J.; Liang, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 100, 1856
- 64 Li, J.; Guo, S.; Slezák, R.; Hausnesnerová. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 2439
- 65 Garcia, A.; Spin, J. A.; Santos, C. A.; Ensaio dos Materiais
- 66 Correa, C. A.; Yamakawa, R.S.. Hage Jr, E.; *Polímeros Ciência e Tecnologia*. **1999**, 9,
- 67 Felisberti, M. I.; Cassu, S. N.; *Quím. Nova*, **2005**, 28, 225
- 68 Canevarolo, Jr. S. V.; *Ciências dos Polímeros- um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Editora Artliber: São Paulo, 2002
- 69 Skoog, D. A.; *Fundamentos de Química Analítica*. Editora Thomson: Louisiana, 2006, p. 142
- 70 Wonnacott, R. J.; Wonnacott, T.; *Fundamentos de Estatística*. Editora S. A.: Rio de Janeiro, 1985
- 71 Joseph, S.; Thomas, S.; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 115
- 72 Waldman, W. R.; De Paoli, M. A.; *Polym Degrad. Stab.* **1998**, 60, 301
- 73 Tang, C. Y.; Tsui, C. P.; Shen, W.; Li, C. C.; Peng, L. H.; *Polym. Test.* **2001**, 20, 15
- 74 Michler, G. H.; Starke, J. U.; *Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science & Engineering*. American Chemical Society: Washington, 1996, p. 252.

- 75 Mäder, D.; Bruch, M.; Maier, R. D.; Stricker, F.; Mülhaupt, R.; *Macromolecules*. **1999**, *32*, 1252
- 76 V. Thirtha, R. Lehman, T. Nosker, *Polym. Eng. and Sci.* **2005**, *45*, 1187
- 77 Barros Neto, B. de Scarminio, I.S.; Bruns, R.E.; *Como Fazer Experimentos*; Editora Unicamp: Campinas, 2003